



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLIN**

TESIS DOCTORAL

**“PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS EN
BICAPAS DE BC/BC₂N CRECIDAS POR LA TÉCNICA DE
ABLACIÓN LÁSER”**

Presentado por:

Ing. Harvi Alirio Castillo Cuero

Tesis Dirigida por:

**Ph.D. Juan Manuel Vélez Restrepo.
Ph.D. Wencel De la Cruz Hernández**

Septiembre del 2010



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLIN**

**“DEPÓSITOS DE CAPAS DELGADAS DE BC/BC₂N POR
LA TÉCNICA DE ABLACIÓN LÁSER PULSADO”**

T E S I S

Para optar al título de:

Doctor en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de Materiales

Presentado por:

Ing. Harvi Alirio Castillo Cuero

Tesis Dirigida por:

Ph.D. Juan Manuel Vélez Restrepo.

Ph.D. Wencel De la Cruz Hernández

**FACULTAD DE MINAS
Medellín 2010**

RESUMEN

El carburo de boro y nitro carburo de boro son considerados actualmente materiales muy importantes por sus diversas aplicaciones a nivel industrial, esto debido a la alta dureza que ellos presentan. Las películas de BC , BC_2N y BC/BC_2N fueron sintetizadas un sistema de ablación láser PLD (*Pulsed Laser deposition*) usando un blanco de B_4C de 99.99 % de pureza y sustratos de silicio (111). La atmosfera de descarga para producir las películas fueron metano (CH_4) para las películas de BC y una mezcla de metano con nitrógeno molecular ($CH_4 + N_2$) para las películas de BC_2N . Durante los depósitos se varió la temperatura del sustrato para estudiar la influencia de ésta en las características estructurales, químicas, morfológicas y mecánicas de las películas. Las capas crecidas fueron caracterizadas *in-situ* por medio de: *XPS* (X-ray photoelectron spectroscopy), *AES* (*Auger electron spectroscopy*), (*Electron energy loss spectroscopy*) *EELS*. También se realizaron algunas caracterizaciones *ex-situ* mediante la utilización de técnicas como: *TEM* (*Transmission electron microscopy*), *AFM* (*Atomic force microscopy*), *XRD* (*X-ray diffraction*), and *SIMS* (*secondary ion mass spectroscopy*). Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo permitieron la caracterización química, estructural y morfológica de las películas además de determinar propiedades mecánicas y ópticas de las mismas.

Palabras Claves: BC , BC_2N y PLD.

ABSTRACT

Boron carbide and boron carbide nitride are considered, very important material used for industrial applications due to their high hardness. *BC*, cubic *BC₂N* and *BC/BC₂N* films were synthesized in a laser ablation system PLD (*Pulsed Laser deposition*) using a target of *B₄C* with 99.99% purity and silicon substrates (*111*). The atmosphere of discharge for produce the thin film were (*CH₄*) for *BC* and (*CH₄* + *N₂*) mixture for *BC₂N* films. During the grown process, the substrate temperature was varied in order to identify the influence of this parameter in the structure, composition and morphology of the coating. The *in-situ* techniques of characterizations were: *XPS* (*X-ray photoelectron spectroscopy*), *AES* (*Auger electron spectroscopy*), (*Electron energy loss spectroscopy*) *EELS*. And the *ex-situ* techniques of characterization were: *TEM* (*Transmission electron microscopy*), *AFM* (*Atomic force microscopy*), *XRD* (*X-ray diffraction*), and *SIMS* (*secondary ion mass spectroscopy*). All of these techniques allowed determining properties such as chemical composition, structure, stoichiometry, thickness and grain size in the films.

Keywords: *BC*, *BC₂N* and PLD.

*A las personas que marcaron
De manera significativa mi vida.
Franklin A. Gutiérrez
Alfonso Devia Cubillos
Y muy especialmente
A la más Grande e incansable
Luchadora...mi MADRE.*

AGRADECIMIENTOS

En primera estancia extendiendo todo mi agradecimiento al todo poderoso con amor y humildad, a mi madre, hermanos, sobrinos y familiares, por todo su apoyo dedicación y paciencia durante el desarrollo de esta etapa de mi vida.

Al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología COLCIENCIAS por todo el apoyo recibido a través del programa de apoyos a doctorados nacionales 2006, en el Convenio establecido (Colciencias – Icetex).

Al personal técnico del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a la M.C. Eloísa Aparicio, Ing. Israel Gradilla, Ing. Juan Peralta, L.C. Margot Sainz, M.C. David Domínguez y Dr. Jesús A. Díaz; también al personal administrativo, académico y al de servicios generales, que de alguna manera contribuyó para la realización del presente trabajo. A los miembros del comité tutorial, Dr. Gerardo Soto, Dr. Henry Riascos y Dr. Álvaro Mariño Camargo.

También quiero agradecer de manera muy especial a mis directores, profesores y cómplices Dr. Juan Manuel Vélez y Dr. Wencel de la Cruz, este trabajo no hubiera sido realizado la sin la ayuda, instrucciones y la oportunidad de aprender con ellos.

A Luisa Ochoa, a todos y cada unos de los miembros de su familia por su incondicional apoyo y colaboración durante mi estadía en Ensenada y a todos los amigos que de una u otra forma contribuyeron a mi formación profesional.

A todos ustedes gracias.....muchas gracias.

CONTENIDO

Páginas

LISTA DE FIGURA.....	I
LISTA DE TABLAS.....	V

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCION

Motivación, el estado del arte y objetivos planteados para el desarrollo de la investigación.

1.1 Estado del Arte.....	4
1.2 Objetivos.....	7
1.3 Hipótesis de la Investigación.....	8
REFERENCIA.....	13

2. CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Influencia de la química y la morfología y/o estructura atómica de los materiales en las propiedades mecánicas.

2.1 Relación Estructura Propiedades en los Recubrimientos.....	14
2.2 Características de la técnica PLD.....	17
2.2.1 Proceso de Crecimiento de Películas Delgadas con PLD.....	19
2.2.1.1 Interacción del láser con el blanco.....	22
2.2.1.2 Interacción del láser con el material eyectado.....	27
2.2.1.3 Expansión del plasma	29
REFERENCIAS.....	32

3. CAPÍTULO III

Materiales y Métodos.

3. Procedimiento Experimental.....	36
3.1 El equipo de crecimiento.....	36
3.1.1 Cámara de introducción.....	37
3.1.2 Cámara de análisis.....	37
3.1.3 Cámara de Crecimiento.....	48
3.2 El láser pulsado.....	38
3.3 Crecimiento de las películas delgadas.....	39
3.4 Caracterización de las películas.....	41
3.4.1 Caracterización in-situ.....	42
3.4.1.1 Espectroscopía de Foto-electrones (XPS).....	42
3.4.1.2 Espectroscopía de Electrones Auger (AES).....	43
3.4.1.3 Espectroscopia de Pérdida de Energía Electrónica por Reflexión (REELS).....	44
3.4.2 Caracterización ex-situ.....	48
3.4.2.1 Difracción de rayos x (XRD).....	48
3.4.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	50
3.4.2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM) e indentación Berkovich.....	50
3.4.2.4 Perfil de profundidad AES.....	51
REFERENCIAS.....	52

CAPÍTULO IV

Análisis y discusión de resultados

4. Análisis de Resultados.....	55
4.1 Resultados caracterización in-situ.....	55
4.1.1 Espectroscopía de Foto-electrones de Rayos x (XPS).....	55
4.1.1.1 Espectros XPS de alta resolución capas de BC.....	57
4.1.1.2 Espectros XPS de alta resolución capas de BC ₂ N.....	60
4.1.2 Espectroscopia de Electrones Auger (AES).....	65
4.1.2.1 Analisis de profundidad mediante el uso de la técnica de Espectroscopia de Electrones Auger (AES).....	68
4.1.3 Espectroscopia de Reflexión de Electrones (REELS).....	70
4.2 Caracterización ex-situ.....	76
4.2.1 Difracción de rayos x (XRD).....	76
4.2.1.1 Difracción de rayos x capas de BC.....	77
4.2.1.2 Difracción de rayos x capas de BC ₂ N.....	78
4.2.1.3 Difracción de rayos x bicapas de BC/BC ₂ N.....	81

4.2.2 Microscopia de transmisión de electrones (TEM).....	82
4.2.2 Microscopia de transmisión de electrones capas de BC.....	82
4.2.3 Microscopia de transmisión de electrones capas de BC ₂ N.....	84
4.2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	85
4.2.4 Microscopia electrónica de barrido de la bicapas de BC/BC ₂ N.....	89
4.2.5 Determinación del modulo de la dureza y modulo de Young de las películas de BC, BC ₂ N y BC/BC ₂ N con la técnica de indentación Berkovich.....	91
REFERENCIAS.....	97

CAPÍTULO V

Consideraciones Generales.....	102
---------------------------------------	------------

CAPÍTULO VI

Conclusiones.....	105
--------------------------	------------

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 2.1 Esquema estructuras de materiales.....	16
Figura 2.2 Esquema de evaporación por incidencia del láser.....	17
Figura 2.3 Representación esquemática del proceso de ablación de un material mediante un haz láser.....	23
Figura 2.4 Pluma visible generada durante la ablación de un blanco.....	28
 Figura 3.1 Esquema del sistema PLD usado para el crecimiento de las películas...36	 36
Figura 4.1 Portasubstrato con las películas de: a) BC, b) BC ₂ N y c) BC/BC ₂ N respectivamente, depositadas sobre sustrato de silicio (111).....	55
Figura 4.2. Esquema del comportamiento de la estequiometria en las capas de BC y BC ₂ N en función de la presión del N ₂ y CH ₄	56
Figura 4.3. Espectros amplios de XPS de las películas de BC y BC ₂ N depositadas bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm ² y tiempo de depósito de 1 hr: a) Muestra M10_BC_TC_23 y b) Muestra M30_BC ₂ N_TC_23).....	57
Figura 4.4. Espectros angostos de XPS, películas de BC depositadas bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm ² y tiempo de depósito de 1 hr: Muestra M10_BC_TC_23 a) B1s, c) C1s y Muestra M08_BC_TC_550 b) B1s y d) C1s.....	58
Figura 4.5. Gráfica del FWHM en función de la temperatura del sustrato de las películas de BC.....	59
Figura 4.6. Espectros angostos de XPS, películas de BC ₂ N depositadas bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm ² y tiempo de depósito de 1 hr: Muestra M22_ BC ₂ N _TC_23; a) B1s, c) C1s y e) N1s y Muestra M15_ BC ₂ N _TC_550; b) B1s, d) C1s y f) N1s.....	61
Figura 4.7. Estructuras atómica; a) Estructura del diamante y b) estructura propuesta para el c-BC ₂ N.....	63
Figura 4.8. Gráfica del FWHM en función de la temperatura del sustrato de las películas de BC ₂ N.....	64

Figura 4.9. Espectros AES, películas depositadas bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm² y tiempo de depósito de 1 hr: a) BC (Muestra M08_BC_TC_550) y b) BC₂N (Muestra M15_BC₂N_TC_550).....65

Figura 4.10. Segunda derivada AES (d^2N/dE^2) del pico del KLL de carbono: (1) BC (Muestra M08_BC_TC_550) y (2) BC₂N (Muestra M15_BC₂N_TC_550).....66

Figura 4.11. Perfil de profundidad AES, películas depositadas bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm² y tiempo de depósito de 1 hr: a) BC (Muestra M08_BC_TC_550) y b) BC/BC₂N (Muestra M24_BC/BC₂N_TC_550).....69

Figura 4.12. Espectro REEL, películas depositadas bajo la influencia del láser de 200 mJ/cm² y tiempo de depósito de 1 hr: a) BC (Muestra M08_BC_TC_550) y b) BC₂N (Muestra M16_BC₂N_TC_550).....71

Figura 4.13. Sección eficaz de dispersión inelástica experimental (cuadrados) para tres energías primarias y sección eficaz de dispersión teórica (líneas) evaluadas usando las ELF's. Para, a) BC y b) BC₂N.....72

Figura 4.14. Comparación de los valores de de IMFP calculados a partir del estudio de λ_{REEL} y λ_{∞} los valores obtenidos con el programa TPP2: a) BC y b) BC₂N.....75

Figura 4.15. Difractograma de las películas de BC. Película depositada bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm², tiempo de depósito de 1 hr y temperatura del sustrato 650 °C: Muestra M15_BC₂N_TC_650.....77

Figura 4.16. Patrón de difracción de rayos de las películas de BC₂N. Película depositada bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm², tiempo de depósito de 1 hr y temperatura del sustrato 650 °C: Muestra M15_BC₂N_TC_650.....79

Figura 4.17. Patrón de difracción de rayos de las películas de BC₂N. Películas depositadas bajo la influencia del láser de 200 mJ/cm² y tiempo de depósito de 1 hr: b) Muestra M17_BC₂N_TC_450, b) Muestra M16_BC₂N_TC_550 y c) Muestra M15_BC₂N_TC_650.....80

Figura 4.18. Patrón de difracción de rayos de la bicapa BC/BC₂N. Películas depositadas bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm² y tiempo de depósito de 1 hr: Muestra M23_BC/BC₂N_TC_650.....81

Figura 4.19. Difracción de electrones e Imagen TEM película de BC depositada bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm² y tiempo de depósito de 1 hr. (Muestra M08_BC_TC_550). Imagen tomada con una longitud de cámara $\lambda L=24.620$ Å.....82

Figura 4.20. Difracción de electrones e Imagen TEM película de BC ₂ N depositada bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm ² y tiempo de depósito de 1 hr. (Muestra M15_BC ₂ N_TC_650). Imagen tomada con una longitud de cámara $\lambda L=24.620$ Å.....	84
Figura 4.21. Imagen AFM de las películas de BC. Películas depositadas bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm ² y tiempo de depósito de 1 hr, variando la temperatura del substrato: a) 23 °C y b) 650 °C.....	86
Figura 4.22. Imagen AFM de las películas de BC/BC ₂ N. Películas depositadas bajo la fluencia del láser de 200 mJ/cm ² y tiempo de depósito de 1 hr, variando la temperatura del substrato: a) 23 °C), b) 250 °C, c) 450 °C y d) 650 °C.....	88
Figura 4.23. Imagen de SEM de sección transversal de la película de BC/BC ₂ N. Películas depositadas bajo la influencia del láser de 200 mJ/cm ² y tiempo de depósito de 1 hr y 450 °C temperatura del substrato.....	90
Figura 4.24. Valores de las propiedades mecánicas de los materiales estudiados obtenidos experimentalmente frente a la profundidad de penetración. a) Módulo elástico obtenido de ensayos realizados con indentador Berkovich. b) Dureza obtenida de ensayos realizados con indentador Berkovich.....	92
Figura 4.25. Comportamiento de la dureza de las capas, frente a la temperatura del substrato. BC ₂ N (Círculos rojos) y BC (cuadrados negros).....	93
Figura 4.26. Comportamiento de la dureza de la capa de BC ₂ N: Teórica (Círculos negros) y Experimental (cuadrados rojos).....	96

LISTA DE TABLAS

Páginas

Tabla 1.1 Tipos de enlaces, energías y longitud de enlace de los elementos del compuesto BC/ BC ₂ N.....	4
Tabla 2.1 Datos de módulo volumétrico medido y calculado para algunos materiales	14
Tabla 3.1 Condiciones de depósitos a las que fueron crecidas las películas de BC, BC ₂ N y BC/BC ₂ N.....	40
Tabla 4.1 Efecto de la temperatura del sustrato en la composición de las películas de BC.....	60
Tabla 4.2. Densidad de estado para las películas de <i>BC</i> y <i>BC₂N</i> , y los reportados para el grafito y el diamante.....	68
Tabla 4.3. Parámetros de los osciladores para determinar y modelar el λK_{sc} teórica.....	73
Tabla 4.4 Parámetros de $E_p^2\beta$ y $\ln\gamma$ usados para el ajuste de λ_{TPP2} , λ_∞ y λ_{REELS} a partir de la ecuación de <i>Bethe</i> (Ec.4.12) en las películas de <i>BC</i> y <i>BC₂N</i>	76
Tabla 4.5 Comparación de los datos de espaciamento interplanar de las películas de diamante, c-BN y BC ₂ N.....	85

I. INTRODUCCIÓN

Principal motivación, estado del arte, objetivo e hipótesis considerada para el desarrollo exitoso de la investigación.

En el ámbito industrial existe un gran interés de proteger las superficies de las piezas de maquinaria y herramientas sujetas a desgastes mecánicos, que en su operación están expuestas a extremas condiciones de trabajo. Por esta razón se está explorando continuamente en el desarrollo de nuevos materiales que permitan prolongar la vida útil de estas piezas.

Los recubrimientos duros aplicados sobre materiales convencionales tales como acero, hierros, aluminio entre otros [1] son una alternativa económica y viable, debido a su buen desempeño y bajo costo de producción.

Uno de los logros obtenidos con dichos recubrimientos es la fabricación de herramientas de corte con capacidad de operar a altas velocidades de trabajo sin generar cambios en la estructura y las propiedades del material, debido a que se minimiza el calentamiento producido en la operación. De hecho, se estima que el 90% del mercado de la industria de los materiales se enfocará en el tema de tratamientos de superficies [1], en la que una parte importante es la producción de recubrimientos con diversas aplicaciones: aumento de vida útil, resistencia corrosión, decoración, entre otras.

Desde dos décadas atrás se realizan investigaciones orientadas a producir y a caracterizar nuevos recubrimientos que permiten mejorar varias de estas características [2 3]; los resultados obtenidos han sido recubrimientos funcionales, entre los que se destacan, en orden cronológico en el cual fueron sintetizados con éxito por primera vez: el diamante 1992, *TiN* (nitruro de titanio) 1996, *ZrN* (nitruro de zirconio) 1997, *c-BN* (nitruro de boro cúbico) 1998, *BC* (carburo de boro) 2000, *BCN* (carbonitruro de boro) 2001, *BC₂N* 2006, entre otros. Estos recubrimientos han sido producidos principalmente por técnicas asistidas por plasma, tales como: magnetrón sputtering *RF* y *DC* [4], arco pulsado y continuo [5 6], Ablación láser [7] y algunas técnicas *CVD* [8,9].

Muchos laboratorios han enfocado sus investigaciones a la producción de recubrimientos con propiedades ópticas, superconductividad y súper dureza. Los materiales con súper dureza pueden ser definidos como aquellos que presentan durezas *Vickers* mayores a 40 Gpa [10]. El estándar *ASTM E 92-82* [11] define la dureza *Vickers* como un método de ensayo por indentación por el cual, con el uso de una máquina calibrada, se fuerza un indentador piramidal de base cuadrada que tiene un ángulo entre caras de 136°, bajo una carga predeterminada (P), contra la superficie del material a ser ensayado y se mide la diagonal resultante de la impresión luego de remover la carga (d) [11]. El valor de la dureza *Vickers* se calcula mediante el uso de la ecuación Ec.1.01.

$$H_v = 1.8544 * \frac{P}{d^2} \dots\dots\dots \text{Ec.1.01}$$

El diseño de materiales con dureza comparable a la del diamante $H_v = 115 \text{ Gpa}$ [12 13], presentan considerables desafíos experimentales. Recientemente los esfuerzos experimentales de sintetizar una nueva fase de materiales súper duros, han sido realizados asumiendo que la dureza es determinada por los módulos de deformación como; el módulo de Young, el módulo volumétrico, el módulo de cizallamiento, entre otros [14].

Las fases constitutivas de materiales superduros son tradicionalmente compuestas a partir de elementos tales como B , C , N y O [15] que al enlazarse presentan enlaces cortos, los cuales presentan alta energía cohesiva. Por ejemplo, los estudios teóricos predicen que el compuesto C_3N_4 presenta un modulo de deformación $K_o = 496 \text{ Gpa}$, el cual es mayor que el módulo de deformación que presenta el diamante el cual es de $K_o = 446 \text{ Gpa}$ [10].

Entre las principales limitaciones para el uso a gran escala de películas delgadas de carburo de boro BC se reconoce los altos esfuerzos internos de tensión, que reduce la fuerza de interacción entre la capa y el sustrato e induce la delaminación y el

desprendimiento de la misma [16]. Una forma de reducir los esfuerzos internos es agregar nitrógeno a las capas de carburo de boro [17 18] y carbono en las capas de nitruro de boro [19], así, se espera que el sistema BCN tenga esfuerzos residuales más bajos y mejore la adherencia entre la capa y el sustrato [20]. La tabla N° 1.1, muestra las características de los enlaces presentes en el compuesto BCN , indicando que estos enlaces químicos son muy fuertes (Con energía de enlace mayor que los enlaces iónicos e iónicos-covalentes). Las características de estos enlaces hacen que los compuestos que se pueden sintetizar, presenten un valor alto en el módulo de deformación (Módulo volumétrico), que se ve reflejado en la dureza de los mismos.

Tabla N° 1.1 Tipos de enlaces, energías y longitud de enlace de los elementos del compuesto BC/BC_2N [26 27].

<i>Enlaces</i>	<i>Tipo</i>	<i>Energía eV</i>	<i>Largo Å</i>
<i>C-N</i>	<i>Covalente</i>	<i>4.00</i>	<i>1.350</i>
<i>C-C</i>	<i>Sp³-Covalente</i>	<i>3.71</i>	<i>1.420</i>
<i>B-N</i>	<i>Covalente</i>	<i>2.83</i>	<i>1.430</i>
<i>B-C</i>	<i>Covalente</i>	<i>2.71</i>	<i>1.490</i>

1.1 Estado del Arte.

Algunos estudios teóricos realizados entre los años 1994 y 1998 encontraron en los recubrimientos de $c-BC_2N$ una buena alternativa a la hora de proporcionar alta dureza a los materiales (entre 50 y 76 Gpa), además de una buena estabilidad térmica y química [19-20]. Desde entonces, múltiples investigaciones experimentales enfocadas en la producción de recubrimientos de BC_2N , mediante la utilización de diferentes técnicas asistidas por plasma [20 21 22 23], brindaron gran posibilidad de producir exitosamente esta fase.

Varios investigadores han reportado el hallazgo de algunas características estructurales y químicas del compuesto BC_2N entre las que se destacan:

* Los tipos de estructuras cristalina del compuesto reportadas por *M. Mattesini et al* [24] denominadas $c-BC_2N$, $\alpha-BC_2N$ y $\phi-BC_2N$ con predicción de mejores propiedades tribológicas para la estructuras de tipo $c-BC_2N$ que el resto de las estructuras,

* La longitud de los enlaces de los elementos dentro del compuesto los cuales fueron reportados por *J. Widany et al* [25] con valores de 1.593 \AA para $B-N$, 1.576 \AA para $B-C$, 1.506 \AA para $N-C$, y 1.549 \AA para $C-C$. *Hanae Nozaky et al* [26] también reportan la longitud de los enlaces con cálculos teóricos aplicando el método de *DFT* (teoría de densidad funcional) reportando valores de longitud de enlaces 1.430 \AA para $B-N$, 1.490 \AA para $B-C$, 1.350 \AA para $N-C$, y 1.420 \AA para $C-C$. Además de reportar parámetros de red de la estructura cubica de 4.931 \AA , estos autores también reportaron valores estimativos de los enlaces presentes en el compuesto BC_2N , con los valores de 3.71 eV para los enlaces $C-C$, 2.71 eV para los enlaces $B-C$, 2.83 eV para los enlaces $N-C$, 4.00 eV para los enlaces para $B-N$, 2.32 eV para los enlaces para $B-B$ y 2.11 eV para los enlaces $N-N$.

Estos reportes teóricos y experimentales muestran que los enlaces de tipo $N-N$ y $B-B$ dentro del compuesto BC_2N no deben ser favorecidos, debido a que estos presentan mayor longitud de enlace, y por ende menor energía que las otras combinaciones de enlaces dentro del compuesto, esto suponen características mecánicas y tribológicas menos favorables.

En lo relacionado con las características tribológicas del BCN producido con la técnica *IBAD*, *Yasui et al* [22] reportaron que las capas obtenidas a partir de blancos de B_4C y CN presentaron una dureza de 27 GPa , mayor que la obtenida por otras

técnicas [21]; los mismos autores reportaron valores del coeficientes de fricción inferiores a 0,2.

Albella et al. [27] sintetizaron capas de *BCN* a partir de la evaporación de B_4C y el bombardeo simultáneo de iones de la mezcla de gas $Ar+N_2+CH_4$ y encontraron que el carbonitruro de boro (*BCN*) presenta alta estabilidad térmica, alta dureza y coeficientes de fricción muy bajos. *R. Gago et al.* [28] han obtenido recientemente películas de *BCN* a temperatura ambiente con diversas proporciones de carbono dentro de las películas; reportaron coeficientes de fricción de capas de *BCN* variaron entre 0,18 y 0,35. El coeficiente de desgaste de las capas de *BCN* varió entre 10^{-7} y $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ cuando se sometieron a pruebas con *Ball-on-disk wear tests*, utilizando una esfera de *WC/Co*, con 99.99 de pureza, girando a 375 rpm en un ambiente con humedad relativa cercana a 21% y temperatura de 23°C.

Desarrollos experimentales recientes publicados en el 2005 por *Vladimir Solozhenko* y *Eugene Gregoryanz* [29] reportan la síntesis exitosa de la fase de BC_2N mediante una técnica de alta presión y temperatura no descrita en la publicación. *Vladimir et al* reportan medidas de dureza de $H_v=30 \text{ Gpa}$, y modulo de *bulk* $K_o=282 \text{ Gpa}$, los cuales son valores que se encuentran muy por debajo de los establecidos teóricamente ($H_v=100 \text{ Gpa}$, $K_o=446$). También reportan los patrones de difracción del compuesto de la estructura con parámetro de red de 3.6 Å.

A pesar de varios reportes de crecimiento y caracterización de $B_xC_yN_z$ [30 31], la formación de un compuesto estable de carbonitruro de boro todavía sigue sin resolver, de hecho, la mayoría de los análisis divulgados indican la formación de diversas mezclas de las fases de CN_x y de BN_x , en el cual los tres elementos se enlazan el uno al otro, en concentraciones bajas dentro de la película.

En Colombia se ha encontrado reportes de investigaciones científicas sobre recubrimientos de BC_4 , *c-BN* y *BCN* por la técnica de *sputtering R.F multi-cátodo*.

Dichos reportes han sido publicados por *G. Bejarano et al.* Del *Laboratorio de Recubrimientos Duros del CDT-ASTIN SENA, Departamento de Física, Universidad del Valle y el Programa Centro de Excelencia en Nuevos Materiales CENM, Cali, Colombia* [30]. Estos autores también reportan las propiedades mecánicas y tribológicas como la dureza, el módulo de Young y la adherencia, de las películas, reportando durezas de 17.7 Gpa (Películas de B_4C) y de 22.5 Gpa (películas de BCN) en el mejor de los resultados.

Actualmente, la mayoría de las tentativas de sintetizar las capas de BC_2N son realizadas por la técnicas de deposición química en fase de vapor (*CVD*) o en deposición química en fase de vapor asistida por plasma (*PACVD*), con gases como el $BCl_3\text{-}CCl_4\text{-}N_2\text{-}H_2$, el $BCl_3\text{-}C_2H_2\text{-}NH_3$, el $BCl_3\text{-}CH_3CN$, o el $CH_4\text{-}N_2\text{-}B_2H_6$, ó el $C_3H_{12}B_3N_3C_7H_8$ [24 25]. Sin embargo, con estas técnicas se ha obtenido solamente, en la mayoría de los casos, las fases suaves con la estructura hexagonal (*h-BCN*), o estructuras con estequiometría diferentes de la BC_2N , como es el caso de los reportes que hacen *H. Ling et al* [31] donde las muestra crecidas presentan estequiometria $B_3C_{1.5}N_1$.

1.2 Objetivos de la Investigación.

El objetivo general de este trabajo es encontrar un método de síntesis para preparar recubrimientos de BC/BC_2N , fácilmente aplicable a nivel industrial. Además, presentar la exhaustiva caracterización tanto química, estructural y mecánica que permita correlacionar las condiciones de síntesis de los recubrimientos con las propiedades, alta dureza y buena adhesión. Para el logro de este objetivo se definieron los siguientes objetivos específicos.

- Determinar las condiciones de depósito con las cuales se puede producir películas delgadas de BC y BC_2N por la técnica de ablación láser.

- Determinar las condiciones experimentales con las cuales se pueden producir sistemas de bicapas de BC/BC_2N por la técnica de ablación láser.
- Realizar el análisis y estudio de las propiedades químicas, morfológicas y mecánicas en las capas de BC y BC_2N y en el sistema BC/BC_2N .
- Analizar la influencia de los parámetros (temperatura y presión de la atmosfera de (CH_4) para la capa de BC y $(N_2 + CH_4)$ para la capa de BC_2N sobre las propiedades de las películas delgadas y de la bicapa de BC/BC_2N .

1.3 Hipótesis de la Investigación.

Los sistemas sustrato recubrimiento producidos con compuestos binarios $B-C$, $C-N$, y $B-N$ formados con enlaces covalentes muy cortos de alta energía cohesiva, presentan excelentes características mecánicas y tribológicas. Partiendo de esto se presume la posibilidad de optimizar estas propiedades por medio de la producción del material ternario BC_2N , con la formación de los mismos tipos de enlaces presentes en los compuestos binarios.

Por medio de la variación en la relación de los gases de descarga, es decir, variando las concentraciones de N_2 y CH_4 , así mismo como la presión dentro del reactor, se puede lograr la estequiometría buscada en nuestros sistema es decir: BC y BC_2N .

Las fases cristalinas del BC y el BC_2N se propone lograrse, mediante la variación de la temperatura o relación de temperatura T/T_f dentro del rango de la zona II del modelo de *Movcham* y *Demchysim*.

El presente escrito consta de seis capítulos donde se detallan todos los aspectos del desarrollo de esta investigación, los cuales están organizados en el siguiente orden:

Capítulo I Introducción.

En este capítulo se plantea la influencia de la química y la morfología y/o estructura atómica de los materiales en las propiedades mecánicas. Así mismo se estudia el proceso de crecimiento de las películas delgadas con el uso de la técnica *PLD*.

Capítulo II Marco Teórico.

En este capítulo se explican brevemente las distintas etapas y peculiaridades del *PLD* y la cinética de crecimiento de las películas delgadas.

Capítulo III Materiales y Métodos.

Este capítulo es una descripción detallada de lo relacionado con los equipos, el montaje experimental y las técnicas para analizar las películas. Se pretende que la lectura de este capítulo aporte la información suficiente para que cualquier investigador interesado en trabajar con *PLD*, pueda elaborar sus experimentos.

Capítulo IV Resultados y Análisis.

Los resultados se presentan para cada uno de los materiales por separado, es decir, se presentan los resultados de las capas de *BC* y *BC₂N* y los de las bicapas de *BC/BC₂N*.

Capítulo V Consideraciones Generales.

En este capítulo se precisan y se detallan algunas de las consideraciones obtenidas en los resultados durante el desarrollo de la investigación.

Capítulo VI Conclusiones.

Presentación de las conclusiones obtenidas a partir de los resultados encontrados en la investigación.

REFERENCIA

- [1] H. Holleck, Surf. Coat. technol. Vol. 43-44 (1990) Pág. 240-250.
- [2] M. Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, (new york, 1992)
- [3] B. Podgornik, Surf. Coat. Technol. Vol. 146-147 (2001) Pág. 318-323.
- [4] R. Behrisch, K. Wittmaack, Topic in applied physics Vol 64, Springer-Verlag (London 1991).
- [5] I. Caretti, I. Jiménez, R. Gago, D. Cáceres, B. Abendroth, J.M. Albella, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) Pág. 1532.
- [6] E. Byon, J. Kim, S. Lee, J. Hah, K. Sugimoto, Surf. Coat. Technol. 169/170 (2003) Pág. 340.
- [7] H.A. Castillo, A. Devia, G. Soto, J.A. Díaz, W. De La Cruz, Microelectronics Journal in press
- [8] T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki, T. Oikawa, Chem. Mater. 5 (1993) Pág. 695.
- [9] D. Kurapov, D. Neuschütz, R. Cremer, T. Pedersen, M. Wutting, D. Dietrich, G. Marx, J.M. Schneider, Vacuum 68 (2003) Pág. 335.
- [10] Vladimir L. Solozhenko† and Eugene Gregoryanz. Materials today 44 November 2005.
- [11] Norma ASTM E 92-82, Standard Test Methods for Vickers Hardness of Metallic Materials, Vol. 03.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1992.
- [12] N.V. Novikov, S.N. Dub, J. Hard Mater. 2 (1991) Pág. 3.
- [13] Vladimir L. Solozhenko, Sergey N. Dub, Nikolay V. Novikov, Diamond and Related Materials 10 (2001) Pág. 2228–2231.
- [14] P.B. Mirkarimi, K.F. Macary, D.L. Medlin, Mater. Sci. Eng. R21 (1997) Pág. 47.
- [15] R.R. Reeber, R.P. Kusy, N. Yu, W.K. Chu, Appl. Phys. Lett. 56 (1990), Pág. 1075.

- [16] N. Yu, F. Romero-Borja, Z.H. Zhang, X.T. Cui, J.R. Liu, L.T. Wood, W.K. Chu, D. Marton, J.W. Rabalais, K.M. Forster, R.R. Reeber, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) Pág. 1643.
- [17] C.W. Ong, X.A. Zhao, K.F. Chan, et al., *Thin Solid Films* 307 (1997), Pág.152.
- [18] R. Behrisch, K. Wittmaack, *Topic in applied physics Vol 64*, Springer-Verlag (London 1991).
- [19] T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki, T. Oikawa, *Chem. Mater.* 5 (1993) Pág.695.
- [20] Hanae Nozaki, Satoshi Itoh. *Physica B* 219&220 (1996) Pág.487-489.
- [21] Vladimir L. Solozhenko, Sergey N. Dub, Nikolay V. Novikov. *Diamond and Related Materials* 10 (2001) Pág.2228–2231.
- [22] H. Yasui, Y. Hirose, K. Awazu, M. Iwaki, *Colloids Surf. B: Biointerf.* 19 (2000) 291 A. Andrei, *Appl. Surf. Sci.* 133 (1998) Pág. 239.
- [23] E.Z. Kurmaev, A.V. Ezhov, S.N. Shamin, V.M. Cherkashenko, Yu.G. Andreev, T. Lundström. *Journal of Alloys and Compounds* 248 (1997) Pág.86-89.
- [24] M. Mattesini, S.F. Matar / *Computational Materials Science* 20 (2001) Pág.107-119.
- [25] J. Widany, W.S. Verwoerd, Th. Frauenheim. / *Diamond and Related Materials* 7 (1998) Pág.1633–1638.
- [26] Hanae Nozaki and Satoshi Itoh. *J. Phys. Chem. Solids Vol. 57. No. 1.* (1996) Pág. 41-49.
- [27] J.M. Albella, R. Gago, I. Jiménez, U. Kreissig, *Diam. Relat. Mater.* 11.(2002) Pág.1295.
- [28] R. Gago, I. Jiménez, I. García, J.M. Albella, *Vacuum* 64 (2002) Pág.199.
- [29] Eugene Gregoryanz and Vladimir Solozhenko. *Materialstoday*, November 2005.
- [30] G. Bejarano, J. C. Caicedo, P. Prieto, A.G. Balogh. *REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, VOL. 38, (2006) No. 2, Pág. 168.*

[31] H. Ling, J.D. Wu, J. Sun, W. Shi, Z.F. Ying, F.M. Li. Diamond and Related Materials 11 (2002) Pág.1623–1628.

[32] Thornton, J. Vac. Sci. Technol. Vol.11, (1974) Pág. 1686.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se plantea la influencia de la química y la morfología y/o estructura atómica de los materiales en las propiedades mecánicas. Así mismo se estudia el proceso de crecimiento de las películas delgadas con el uso de la técnica *PLD*.

2.1 Relación Estructura Propiedades en los Recubrimientos.

Las propiedades mecánicas de los materiales se asocian a la resistencia a la deformación de un volumen por efecto de la aplicación de presión. La resistencia depende de factores químicos como la longitud del enlace atómico, la energía de los mismos, el parámetro de ionicidad y de factores estructurales como: parámetro de red, tipo de estructura cristalina y factor de empaquetamiento.

La ecuación Ec.2.01 plantea la dependencia del modulo volumétrico a compresión $K(\text{Gpa})$ respecto al parámetro de ionicidad (λ) y al largo del enlace (d), formado entre los átomos de un compuesto [1].

$$K(\text{Gpa}) = \frac{1971 - 220 * \lambda}{d^{3.5}} \dots\dots\dots \text{Ec.2.01}$$

Esta relación, conocida como ley empírica para sólidos [1], sirve para estimar el comportamiento de las propiedades mecánicas de los materiales en función del parámetro de ionicidad y el largo de enlace, tal y como se expresa en la tabla 2.1. En ésta tabla se presenta los valores calculados del modulo volumétrico para algunos compuestos, los cuales son muy conocidos por su excelentes propiedades materiales.

Tabla N° 2.1 Datos de módulo volumétrico medido y calculado para algunos materiales [1 2].

Material	Longitud de enlace $d(\text{\AA})$	Parámetro de Ionicidad	Compresibilidad $K(\text{MPa}), (\text{Exp/Calc})$
<i>Diamante</i>	1.54	0	435/444
<i>c-BN</i>	1.56	1	369/367
<i>BC</i>	1.72	1	345/358
<i>B-Si₃N₄</i>	1.74	0.5	256/265

El proceso de crecimiento de las películas delgadas, dependiendo de las condiciones de deposición, da lugar a la formación de estructuras solidas amorfas, cristalinas,

policristalinas y composites. Los sólidos cristalinos (Figura 2.1a) son estructuras periódicas con propiedades de simetría a largo alcance. En un sistema policristalino (Figura 2.1b) cada cristalito se comporta frente a una dislocación igual que un monocristal, pero sufre un proceso de frenado en la intercara, ya que la orientación de los cristales es diferente; esto produce una mejora en las propiedades del material. De este modo, lo mejor maximizar el área de intercara, o sea minimizar el tamaño del cristal. Sin embargo, se comprobó experimentalmente que a partir de un determinado valor de tamaño cristalino la dureza del material comienza a disminuir de nuevo. Esto se debe a la aparición de un nuevo mecanismo de deformación del material, llamado “*deslizamiento de las fronteras de grano*” [5 6].

La Relación de *Hall-Petch*, ecuación Ec. 2.01, [3 4] describe la variación de la dureza con el tamaño de grano en materiales policristalinos y es ampliamente utilizada en la actualidad en la búsqueda de materiales duros como películas delgadas.

$$\sigma_y = \sigma_o + \frac{K_y}{\sqrt{d}} \dots\dots\dots \text{Ec.2.01}$$

Donde σ_o es la resistencia al corte de un monocristal del material de estudio, K_y es una constante que depende de ese material y d es el tamaño medio de grano. En otras palabras, la resistencia se optimiza en un tamaño de grano crítico.

Veprék [7], define un composite, figura 2.1c, como una segregación termodinámicamente dirigida que lleva a una auto-organización espontánea de la nanoestructura, partiendo de la cuantificación de la energía libre de *Gibbs*, con respecto a las concentraciones de la solución sólida, este autor la denomina “*descomposición espinodal*”. La combinación de estas fases, cerámico nanocristalino + amorfo o nanocristalino, forma sistemas complejos de deslizamiento de las dislocaciones a través de barreras de protección entre cristal y

cristal convirtiéndose en un efectivo sistema de propagación de nano-grietas [8 9], siendo este mecanismo complementario de la teoría *Hall-Petch*.

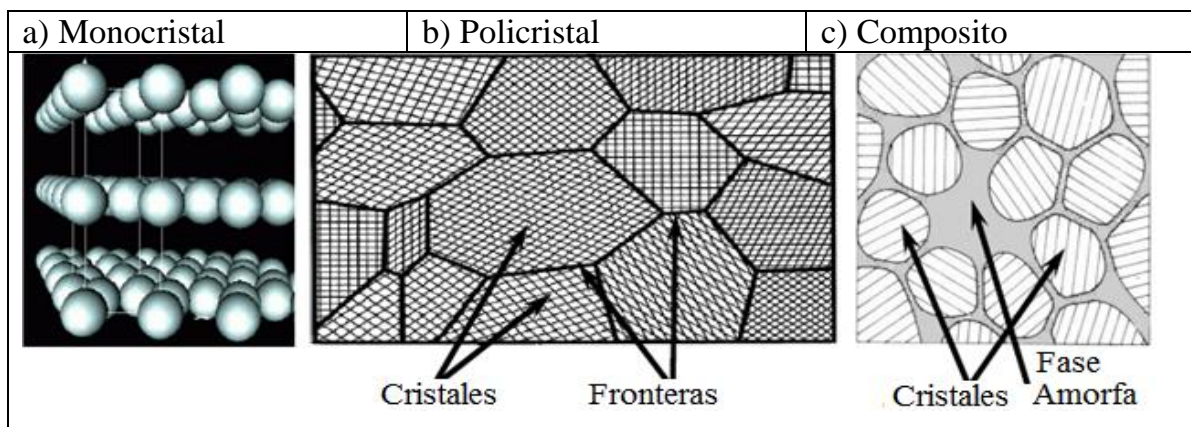


Figura 2.1 Esquema estructuras de materiales.

Esta importante idea es la base del incremento a la resistencia a la deformación plástica de una película policristalina y es tema de investigación actual. La estimación de tal resistencia a la deformación plástica se mide indirectamente por sus propiedades mecánicas y se centra en la medición de dureza y módulo de elasticidad. Con ellos, se evalúa la calidad mecánica y el comportamiento microestructural de un recubrimiento para fines protectores como respuesta a cualquier tipo de fuerza externa.

Algunos de los sistemas de composites ensayados comprenden nitruros de metales de transición dentro de una matriz amorfa: $MnN/a-Si_3N_4$ alcanzando valores de 40-70 GPa o incluso 105 GPa, igualando el valor del diamante, en el caso de $TiN/a-SiNx$ [10]. Si, por el contrario, seleccionamos una matriz más blanda obtendremos materiales que además de duros, sean tenaces, con bajos coeficientes de fricción y tasas de desgaste [11 12 13]. La necesidad de obtener recubrimientos con bajo coeficiente de fricción nos hace seleccionar esta segunda posibilidad, con el fin de obtener un material que aúne a una dureza moderada un buen coeficiente de fricción y un desgaste razonable.

2.2 Características de la técnica PLD

La técnica de ablación láser pulsado, que también se conoce como *PLD* (*Pulsed Laser Deposition*), es una técnica útil para la obtención de películas delgadas con diversos materiales. En 1965 *Smith y Turner* [14] publicaron un primer trabajo de lo que ahora se denomina *PLD*.

El experimento es simple: dentro de una cámara de vacío se colocan un blanco del material de interés y el sustrato sobre el que se quiere depositar la película; la luz intensa de un láser pulsado (del orden de entre 10^8 Wcm^{-2} a 10^{10} Wcm^{-2}) enfocada sobre el blanco, proporciona la energía para la evaporación. Se produce un plasma que emite luz en muchas frecuencias (pluma), tal y como se ilustra en la figura 2.2.

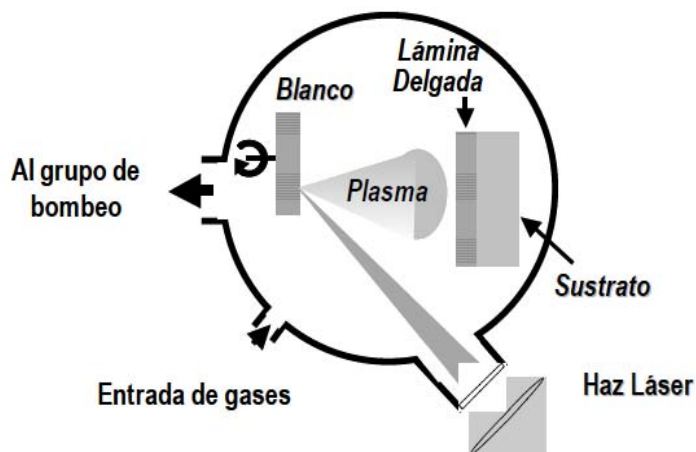


Figura 2.2 Esquema de evaporación por incidencia del láser.

La búsqueda inicial se orientó a desarrollar la técnica para una aplicación específica del láser pulsado y no a obtener un tipo de película en particular. Posteriormente, al definir las ventajas y desventajas del *PLD*, la consolidación de la técnica ocurre cuando se le reconoce el potencial dentro de la ciencia de materiales. Con todo ello, lo que ha determinado el espectacular desarrollo del *PLD* en la última década es el carácter estequiométrico de las láminas producidas. Esta característica, que se esgrime habitualmente en favor del *PLD*, es cierta en el sentido de que la

composición de las películas obtenidas se aproxima mucho más a la del blanco de partida que en el caso de otras técnicas. Como ejemplo la pulverización catódica, en la cual la pulverización preferencial de ciertos elementos dificulta la obtención de películas con estequiometría compleja [15 16 17].

La técnica de *PLD* tiene además dos características importantes que le confieren propiedades especiales: la elevada energía cinética de las especies producidas en el proceso de ablación y la elevada velocidad de depósito. La tabla 2.1 compara los valores típicos para *PLD* con los correspondientes a dos técnicas de síntesis en fase de vapor bien establecidas, como son la evaporación térmica y la pulverización catódica. Como puede observarse, la energía cinética de las especies es aproximadamente un orden de magnitud superior en el *PLD* que en la pulverización catódica y dos órdenes de magnitud mayor que en el caso de la evaporación térmica. Es bien conocido que al elevar la energía cinética de las especies, aumenta la densidad de las láminas y mejora su adherencia al sustrato. Estas cualidades son de gran importancia para la producción de recubrimientos protectores, por lo que los datos mostrados en la tabla 2.1 sugieren que la técnica de *PLD* es óptima para ello.

Tabla 2.1 Energía cinética de las especies que llegan al sustrato y velocidad de depósito en tres técnicas de síntesis en fase de vapor.

<i>Técnica</i>	<i>Energía cinética (eV)</i>	<i>Velocidad de depósito (nm * s⁻¹)</i>
Evaporación térmica	<1	0.01 a 0.1
Pulverización catódica	5-10	0.1 a 1.0
Ablación láser	10-100	10 ³ a 10 ⁴

La velocidad de depósito es un parámetro que se relaciona con la velocidad de transferencia de la energía de las especies en fase gaseosa al sustrato y, por tanto, con su velocidad de “enfriamiento” sobre el sustrato. Cuanto mayor es esta

velocidad, mayor es la capacidad de la técnica para producir materiales o fases metaestables. La comparación de esta velocidad en los casos de la evaporación térmica y la pulverización catódica muestran claramente que es mayor en el caso de la pulverización catódica, lo que está de acuerdo con el hecho experimental de que es ésta una técnica más ventajosa para la producción de materiales amorfos.

En el caso del *PLD*, hay que tener en cuenta que la duración típica del pulso láser utilizado en la ablación es de *10-20 ns*, y que el depósito se produce algunas decenas de μs después, a una velocidad real de depósito 4 a 5 órdenes de magnitud superior. Un ejemplo del aspecto beneficioso de esta elevada velocidad instantánea de depósito ha sido la capacidad del *PLD* para producir fases metaestables de metales, cerámicos o vidrios [18 19 20].

2.2.1 Proceso de Crecimiento de Películas Delgadas con PLD.

Dado un material, los parámetros que influyen más en la química y estructura del material depositado, son la composición y temperatura del sustrato de los vapores generados en el plasma. En la técnica *PLD* también la tasa de depósito y la energía cinética de las especies en la pluma influye apreciablemente [21]. Gracias a esto, con ésta técnica se puede lograr crecimiento epitaxial a bajas temperaturas de sustrato. Si la tasa de depósito instantánea es muy elevada, el proceso de difusión térmica no resulta lo suficientemente eficiente y se acumula localmente el calor de la condensación favoreciendo la movilidad [22]. Las altas velocidades del material que llega al sustrato también aportan energía y además producen defectos que funcionan como centros de cristalización [22 23]. Las altas energías cinéticas de las especies que se condensan también son responsables de una buena adhesión de la película y de su alta densidad [22 23].

Otro parámetro importante de la ablación láser es la alta energía cinética que adquieren las especies que salen del blanco por la interacción con el láser, pues la

alta energía cinética de ellas propicia mayor densidad de las películas y mejor adherencia al sustrato. Estas especies generadas alcanzan energía cinética desde 10 hasta 100 eV ó mayor dependiendo de la densidad de energía del láser y el blanco utilizado [24]. Según *Fähler y Krebs* [25] la velocidad de estas partículas tiene una distribución tipo *Maxwell-Boltzmann* modificada como se indica en la siguiente expresión:

$$f(v_z) \propto v_z^3 \cdot \exp\left(-\frac{m_a(v_z - v_{cm})^2}{2k_B T_{eff}}\right) \dots\dots\dots (\text{Ec. 2.06})$$

Donde v_z es la velocidad de las partículas calculada a partir de la longitud blanco-sustrato y el tiempo de llegada al sustrato, T_{eff} es la temperatura efectiva, v_{cm} es la velocidad promedio de las partículas y m_a su masa. Por otro lado, la alta velocidad instantánea de depósito en ablación láser provocada por la rápida evaporación del blanco y la elevada energía cinética de las partículas que llegan al sustrato, permite la obtención de depósitos con fases metaestables o amorfos.

A pesar de las múltiples características positivas que posee la técnica ablación láser, también posee dos desventajas importantes que limitan su aplicación en la industria. Una de ellas es la alta direccionalidad de las especies que salen del blanco, esto provoca que se obtengan películas no homogéneas, con una distribución de grosor del tipo $\cos^n\theta$ donde θ es el ángulo que se observa entre el eje de incidencia del láser sobre el blanco y un punto cualquiera del sustrato, n define la direccionalidad del flujo y puede tomar valores entre 2 y 20 según las condiciones del depósito [26]. Ésta desventaja hace que el área de depósito con grosor homogéneo sea no mayor de unos pocos mm^2 . Una solución encontrada a esta desventaja es el barrido del láser sobre una amplia zona del blanco, o bien, el desplazamiento del sustrato alrededor del punto de incidencia del láser, también llamada “geometría fuera del eje” [26]. La otra desventaja es la formación de gotas ó partículas de material sobre el sustrato a

lo que comúnmente se le llama “*splashing*”. Estas partículas pueden ser del tamaño de algunas micras o sólo unos nanómetros. El origen de estas partículas o gotas no se conoce con precisión, sin embargo, existen estudios que atribuyen un origen distinto a cada tipo de partícula según su dimensión. Por ejemplo, se asume que las gotas grandes provienen directamente del blanco en forma de material fundido que no alcanzó a evaporarse debido a la baja energía del láser, de modo que la solución más recomendada en la literatura es buscar el valor óptimo de energía del láser, suficiente para conseguir una buena evaporación pero no excesivo para evitar la formación de pequeñas gotas [27].

Para estimar de forma sencilla la cantidad de material evaporado durante un pulso se emplea un balance de energía, donde se considera que la energía incidente del láser es igual a la energía necesaria para evaporar las capas superficiales del blanco, la energía absorbida por el plasma y la pérdida de energía por el sustrato, la suma de las dos últimas forman lo que se conoce como umbral de energía. El balance de energía se expresa en la siguiente ecuación:

$$\Delta x = \frac{(1 - R)(E - E_{th})}{(\Delta H + C_v \Delta T)} \dots\dots\dots (Ec. 2.07)$$

Donde Δx es el grosor del material evaporado, R la reflectividad del blanco, ΔH calor latente de vaporización, C_v capacidad calorífica a volumen constante y ΔT el máximo cambio de temperatura. Esta ecuación sólo es válida en un régimen donde la longitud de difusión térmica $(2D\tau)^{1/2}$ es mayor a la longitud de absorción del láser en el blanco dada por $1/\alpha$, en los que D representa la difusividad térmica del material, τ el tiempo que dura un pulso y α el coeficiente de absorción.

Casi desde el inicio del pulso comienza la emisión de material del blanco y debido a que el pulso dura algunos nanosegundos, parte de él llega a interactuar con el material emitido alterando su composición y estado energético. Esta absorción de

energía provoca la disociación de moléculas presentes y la ionización de átomos neutros mediante procesos fotónicos ó impacto electrónico, dando paso a la formación de un plasma. La absorción de la energía del láser inicialmente se realiza mediante la absorción de un fotón por un electrón, a esto se le conoce como proceso de *Bremsstrahlung* inverso. La capacidad de absorción de energía del plasma se define por coeficiente de absorción del plasma α_p que tiene la siguiente expresión [24]:

$$\alpha_p = 3.69 \times 10^8 (Z^3 n_i / T^{0.5} \nu^3) [1 - \exp(-h\nu / kT)] \dots \dots \dots (\text{Ec. 2.08})$$

Donde Z es la carga promedio del plasma, n_i la densidad iónica del plasma, T la temperatura del plasma, ν es la frecuencia de la luz del láser, h es la constante de *Plank* y k la de *Boltzmann*. Como se observa en la expresión, el coeficiente de absorción es proporcional a la densidad iónica por este motivo la mayor absorción se da en la cercanía de la superficie del blanco pues es ahí donde se encuentra la mayor concentración de especies ionizadas, pues la gran velocidad de expansión del plasma provoca que la densidad de iones y electrones disminuya rápidamente, de tal manera que en regiones alejadas de la superficie del blanco el plasma se vuelve transparente al láser [24].

Los mecanismos físicos involucrados en la síntesis de materiales por *PLD* son enormemente complejos y están relacionados entre sí. Para describirlos se puede considerar que el proceso de *PLD* comprende diferentes etapas que tienen lugar de forma sucesiva desde el instante en el que el pulso láser incide sobre el blanco hasta el momento en que se completa la síntesis de la lámina delgada. Así, podemos distinguir cuatro etapas consecutivas, que se describen en detalle a continuación:

- i) *Interacción del pulso láser con el blanco.*
- ii) *Interacción del pulso láser con el material eyectado.*
- iii) *Expansión del plasma generado.*
- iv) *Síntesis de la lámina delgada.*

2.2.1.1 Interacción del láser con el blanco.

La descripción teórica de la interacción de un haz láser con un sólido engloba diferentes procesos. Por ello, los modelos teóricos elaborados durante las dos últimas décadas se han centrado más en comprender y describir la naturaleza y propagación de los plasmas generados por láser, que en estudiar los mecanismos de interacción en sí mismos. Un análisis exhaustivo de dichos modelos está fuera del objeto del presente capítulo y puede encontrarse en la bibliografía especializada que se cita al final. En este apartado se describen de forma fenomenológica los procesos que intervienen en la ablación, especialmente los que tienen lugar durante la interacción del pulso láser con la superficie del blanco y que se resumen esquemáticamente en la figura 2.3. La duración del pulso es siempre de unas decenas de nanosegundos [28 29].

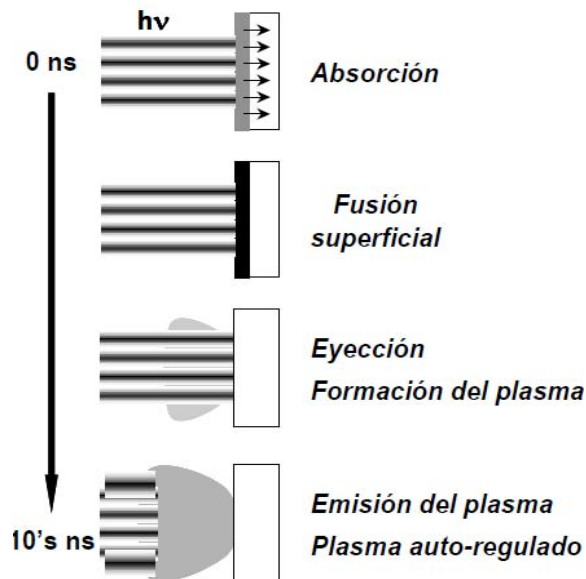


Figura 2.3 Representación esquemática del proceso de ablación de un material mediante un haz láser (Adaptado referencia [20]).

Una de las características del proceso de ablación es la existencia de un umbral de intensidad del láser a partir del cual se produce la eyección del material,

consecuencia de que el calor absorbido por unidad de volumen ha de ser mayor que el calor latente de vaporización del sólido. Por este motivo, la densidad de potencia (I) utilizada típicamente en *PLD* depende considerablemente del material que se pretende evaporar con la ablación. De forma amplia, ésta oscila entre 10^7 y 10^9 $W\ cm^{-2}$ para láseres con una duración de pulso (τ) de 10 a 20 ns y una frecuencia típica de repetición de 1 a 20 Hz.

En estas condiciones, dos son los mecanismos principales de absorción del haz láser que conducen a la eyección de material desde la superficie del blanco:

i) *Mecanismo térmico.*

ii) *Mecanismo dieléctrico*

i) Mecanismo térmico: Para densidades de potencia del láser moderadas ($I \leq 10^7$ $W\ cm^{-2}$), la absorción de la radiación láser por un sólido tiene lugar fundamentalmente a través de procesos clásicos de excitación electrónica. Dependiendo de las características del material irradiado (metal, semiconductor o aislante) la excitación electrónica puede dar lugar a plasmones, electrones libres y excitones. Dicha excitación se relaja en un intervalo de tiempo del orden de 10^{-12} s, a través de la interacción de los electrones con la red de átomos que configuran el sólido. La energía se transforma entonces en vibraciones de red, dando lugar al calentamiento del material irradiado. Para pulsos de láser de nanosegundos, los procesos de conducción y difusión térmicos controlan la transferencia a la red de la excitación inducida por el pulso láser. El aumento de temperatura en la superficie depende tanto de los parámetros del láser (longitud de onda λ , duración de pulso τ , energía por pulso E), como de las propiedades ópticas (reflectividad R y coeficiente de absorción α) y las propiedades térmicas (calor específico CV , y conductividad térmica κ) del blanco. Desde el punto de vista fenomenológico, la naturaleza del proceso está determinada por el balance entre dos factores. Por un lado, una fracción de energía ($I-R$) del pulso láser será absorbida por el blanco en una capa

superficial del espesor $1/\alpha$ (longitud de penetración óptico); por otro, el calor generado en la superficie del blanco durante el pulso láser quedara confinado en una capa cuyo espesor será del orden de la longitud de difusión térmica $L_T = (2D\tau)^{1/2}$, siendo $D = \kappa/(\rho C_V)$ con ρ igual a la densidad del sólido). El calor relativo de ambas longitudes de penetración determina la región del sólido afectada por el calentamiento inducido por el láser y, por tanto, las características del proceso de eyección:

- I. Si $1/\alpha \ll L_T$, la región del blanco afectada por el pulso láser queda determinada por L_T y, por tanto, depende de la duración del pulso. Este es el caso de los metales y de los materiales con valores reducidos del “gap” de energía. Así, por ejemplo, en el caso de los metales $1/\alpha$ es del orden de 10 nm , mientras que L_T , alcanza valores de hasta unas pocas μm para un pulso de 20 ns . Este es además el caso de muchos de los materiales sintetizados por *PLD*, ya que a menudo se escoge un láser con una λ dentro de la región del espectro en la que el blanco es fuertemente absorbente.
- II. Por el contrario, si $1/\alpha \gg L_T$ la zona afectada por el pulso láser tendrá un espesor $1/\alpha$ independientemente de la duración de éste, de forma que la conductividad térmica no juega un papel relevante en el calentamiento del material. Este caso corresponde a materiales en los que D y α son pequeños, como ocurre con los polímeros y algunos aislantes térmicos transparentes.

Los resultados experimentales han puesto de manifiesto que sólo en el segundo caso se produce la ablación congruente de un blanco compuesto. Por el contrario, en el primero, la eyección tiene lugar por un proceso similar al de evaporación térmica en el que la composición del blanco no se mantiene en la fase gaseosa, sino que depende de la presión de vapor de cada uno de los componentes. En este intervalo

de densidades de potencia el vapor generado está formado por una mezcla de especies neutras y, en mucha menor concentración, por iones ($\leq 1\%$). Además, la densidad del vapor no es lo suficiente elevada como para inducir efectos de apantallamiento del blanco [28 29 30].

ii) Mecanismo dieléctrico: El empleo de las densidades de potencia más elevadas ($I \geq 10^8 W * cm^{-2}$), induce la ruptura dieléctrica de la mayoría de los materiales, ya que las intensidades del campo eléctrico, asociado son del orden de $10^5 V/cm^2$. La aplicación de intensidades de campo eléctrico tan elevadas en el material induce la generación de portadores libres incluso en materiales aislantes poco absorbentes. La absorción del sólido aumenta por un proceso en avalancha, lo que minimiza las diferencias entre los materiales opacos y transparentes a la radiación, ya que todos ellos evolucionan hacia un estado altamente absorbente en un intervalo de tiempo menor que la duración del pulso láser.

Como consecuencia del proceso de ruptura dieléctrica, los materiales absorben una fracción muy importante de la radiación incidente, induciendo un calentamiento elevado de la región superficial del material. La red atómica que configura el sólido se vuelve inestable y se produce la ablación del material. Las especies eyectadas consisten en una mezcla de átomos neutros excitados y energéticos, moléculas, iones y electrones libres. El grado de ionización del material eyectado $\approx 10\text{-}20\%$ y su densidad son mucho mayores que en el caso anterior. Ese mecanismo de eyección permite explicar porque materiales aislantes con un valor de la energía del “gap” mayor que la energía de los fotones, como son el óxido de magnesio MgO y la alúmina Al_2O_3 , pueden ser evaporados por ablación láser.

En el sentido estricto, especialmente en el intervalo intermedio de densidades de potencia ($10^7 \leq I \leq 10^8 W * cm^{-2}$), ambos procesos (eyección inducida térmicamente y por ruptura dieléctrica) están presentes, aunque su importancia relativa depende

tanto del material irradiado como de la densidad de potencia láser. En general, para densidades de potencia moderadas, el mecanismo dominante será la eyección inducida térmicamente, mientras que al aumentar ésta la ruptura dieléctrica adquiere mayor importancia y pasa a ser el proceso dominante para densidades de potencia elevadas. No obstante, la longitud de onda de láser tiene también una influencia importante sobre el mecanismo de eyección dominante, ya que los láseres que emiten en el infra-rojo (*IR*) favorecen los procesos de eyección térmicos de carácter no congruente, mientras que los láseres de ultra-violeta (*UV*) producen una eyección más estequiométrica [31 32].

2.2.1.2 Interacción del láser con el material eyectado.

La ablación del blanco se inicia inmediatamente después del comienzo del pulso láser. Puesto que la duración del pulso láser es típicamente de decenas de nanosegundos, es posible que una parte del pulso láser interactúe con el material eyectado tal como se ilustra esquemáticamente en la figura 2.2. Para las densidades de potencia utilizadas típicamente en *PLD* esta interacción modifica la composición y el estado energético del material eyectado desde el blanco.

La absorción parcial de la energía del pulso láser por el material eyectado induce la disociación de las moléculas presentes en la fase gaseosa, así como la ionización de los átomos neutros a través de procesos fotónicos o de impacto electrónico, lo que da lugar a la formación de un plasma denso en las proximidades de la superficie del blanco. Simultáneamente, los electrones libres presentes en el plasma son capaces de absorber parte de la radiación incidente mediante procesos de dispersión inelástica de electrones (*Bresstrahlung* inverso), lo que provoca el calentamiento y excitación del material eyectado. Su des-excitación radiactiva posterior da lugar a una emisión luminosa visible, denominada pluma, constituye una de las características distintivas del *PLD*. Como ejemplo, la figura 2.4 muestra la pluma producida durante la

ablación de un blanco utilizando un láser excímero (ArF , $\lambda=193\text{ nm}$). El calentamiento del material eyectado queda determinado por el coeficiente de absorción del plasma, que depende a su vez, de la densidad de especies cargadas y de la temperatura del plasma, así como de la longitud de onda y duración del pulso láser.

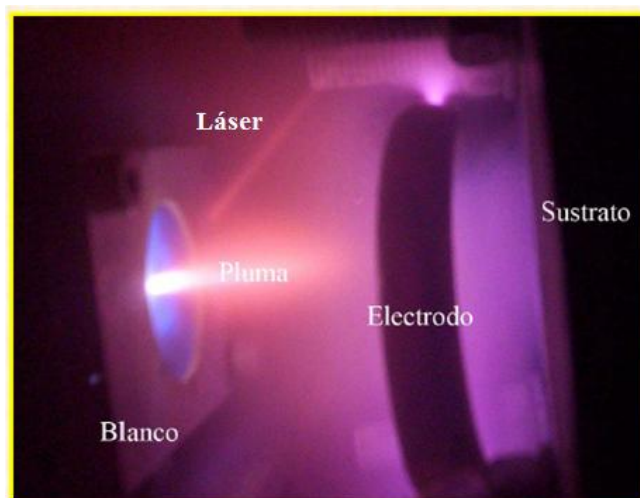


Figura 2.4 Pluma visible generada durante la ablación de un blanco.

El plasma absorbe la radiación incidente sólo a distancias muy pequeñas del blanco, para las que la densidad de iones y electrones es muy elevada (10^{17} - 10^{20} N/cm^3). Ahora bien, debido a las elevadas velocidades de expansión de las especies eyectadas (10^5 - 10^6 cm/s), la densidad de iones y electrones disminuye rápidamente en las proximidades del blanco, con lo que el plasma vuelve a ser transparente a la radiación láser, permitiendo la eyección de nuevo material desde el blanco.

Durante la duración del pulso láser este proceso alcanza un equilibrio dinámico en el que la densidad de especies cargadas, el coeficiente de absorción, temperatura y tamaño del plasma se auto-regulan de forma que se mantenga el proceso de eyección del material durante todo el pulso láser.

Una vez que el pulso láser ha terminado, el plasma tiene un tamaño típico en la dirección perpendicular a la superficie del blanco del orden de $10\text{-}100\ \mu\text{m}$, siendo la densidad de átomos neutros y electrones presentes en el plasma del orden de $10^{19}\text{-}10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ y $10^{17}\text{-}10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ respectivamente. Estas densidades son órdenes de magnitud mayores que los valores típicos en procesos de descargas eléctricas ($10^{12}\ \text{cm}^{-3}$).

2.2.1.3 Expansión del plasma.

Tras el pulso láser, el plasma generado se expande en la dirección perpendicular a la superficie del blanco. La presencia de un gas y su posible carácter reactivo determinan las condiciones en las que tiene lugar la expansión del plasma, ya que la energía cinética, la distribución espacial e incluso la naturaleza de las especies presentes en el plasma pueden verse alteradas. Todo ello afecta a la morfología, composición y estructura cristalina de las películas producidas por *PLD*. Por tanto, el control de la dinámica de la expansión del plasma y el análisis de los procesos que tienen lugar durante dicha expansión son críticos para determinar las condiciones óptimas de síntesis.

En los estados iniciales de la expansión, el plasma puede considerarse como un fluido continuo, ya que en las condiciones típicas para la síntesis de las películas delgadas, la densidad de las especies presentes en él es muy elevada y las dimensiones del plasma son muy reducidas ($1 \leq \text{mm}$ en las direcciones paralelas a la superficie del blanco y $\approx 10\text{-}100\ \mu\text{m}$ en la dirección perpendicular a ella).

En vacío, los elevados gradientes de densidad existentes entre el plasma y la región circundante provocan su expansión, estando ésta gobernada por las ecuaciones de la dinámica de gases. Un elemento característico de la expansión de los plasmas generados por láser es la formación en las proximidades de la superficie del blanco de lo que se denomina capa *Knudsen*. La elevada densidad de especies en dicha capa

induce colisiones entre todos los componentes del plasma, lo que provoca una redistribución significativa de la energía cinética de las distintas especies, contribuyendo a equilibrarlas térmicamente y a disminuir su grado de ionización. Dicho proceso modifica la distribución de velocidades de las especies, pasando ésta a ser del tipo *Maxwell-Boltzmann* desplazada. Esta distribución se caracteriza por la velocidad de su centro de masas en la dirección perpendicular a la superficie del blanco, lo que provoca una expansión del plasma fuertemente direccional.

En vacío, el plasma se expande de manera adiabática, transformándose su energía térmica en energía cinética de las especies presentes en él. Su temperatura desciende desde los 10^4 °K medidos en los instantes iniciales hasta valores cercanos a 10^3 °K en un intervalo de tiempo menor que $0,5 \mu s$, mientras que la velocidad de las especies puede alcanzar valores del orden de $105-106$ cm/s, lo que dependiendo de la masa de las especies, supone valores de energía cinética que pueden ser incluso superiores a 100 eV. Si la presión del gas es lo suficientemente elevada, el plasma no sólo se decelera, sino que además queda confinado en una región próxima a la superficie del blanco. Dependiendo de las condiciones particulares, el intervalo de presiones utilizado típicamente en el proceso de síntesis por *PLD* es el comprendido entre 10^{-2} y 10^1 mbar. Para estos valores podemos distinguir de forma genérica tres etapas sucesivas en el proceso de expansión del plasma. La distancia a la superficie del blanco a la que ocurre cada una de ellas depende de las condiciones experimentales de cada caso particular [29 31 32]. Estas etapas son:

i) *Expansión inicial:* Durante los estadios iniciales de la expansión (distancias al blanco del orden de unos pocos (*mm*) la masa del material eyectado es mucho mayor que la del gas que lo rodea. En estas condiciones, el frente del plasma desplaza al gas, siendo la emisión del plasma y su velocidad de expansión similares a las observadas en vacío.

ii) Propagación: Los efectos de la atmósfera empiezan a ser significativos a medida que se expande el material eyectado, ya que aumenta la masa del gas desplazado. Para presiones menores que $\approx 10^{-1}$ mbar, el proceso dominante es la dispersión (elástica) del material eyectado por parte de los átomos o moléculas del gas. Por el contrario, para presiones mayores, el plasma puede considerarse como un fluido continuo que se propaga en un gas, de forma que el plasma actúa como un pistón que desplaza al gas que lo rodea. Esta división del proceso de expansión en dos regímenes (baja y alta presión) no depende únicamente de la presión. Existen otros parámetros experimentales como la densidad de energía del láser que deben ser considerados, ya que ésta determina la cantidad de material eyectado y por tanto su masa.

iii) Difusión: Una vez que las especies han perdido su energía cinética, éstas se mueven por difusión en el gas y de forma aleatoria. El movimiento queda por tanto determinado por los coeficientes de difusión de las distintas especies así como por su distribución en el instante en el que se produce la transición de la etapa de propagación a la de difusión. En presencia de una atmósfera, el plasma se expande de forma adiabática siendo posible estimar la longitud de propagación del plasma (L_p), en un intervalo amplio de presiones mediante la expresión:

$$L_p = A \left([(\gamma - 1)E]^{1/(3\gamma)} P^{-1/3\gamma} V^{(\gamma-1)/3\gamma} \right) \dots\dots\dots \text{Ec.2.02}$$

Donde A es un factor geométrico determinado por la sección (S) del haz láser en el punto de impacto, γ es el cociente entre los calores específicos (C_P/C_V) del plasma, E es la energía del láser, P es la presión del gas y V es el volumen inicial del plasma. El coeficiente γ está comprendido entre 1,2 y 1,4 para plasmas generados por PLD, mientras que V se estima como ($v_0 \times \tau \times S$) donde v_0 es la velocidad inicial de expansión del plasma y τ la duración del pulso láser. La longitud de propagación del plasma L_p corresponde a la distancia al blanco a la que el material eyectado ha

perdido su energía cinética. Por tanto, su correlación con la distancia del blanco a la que se coloca el sustrato es crítica para la síntesis de películas delgadas por *PLD*, ya que el régimen en el que se sintetizan las películas determina no sólo su composición, sino también sus propiedades físicas [20-28].

REFERENCIAS

- [1] J.M. Albella, A.M. Cintas, T. Miranda y J.M. Serratosa. vol. 20. (1992) Ed. C.S.I.C. Pág.749
- [2] J.M Albella, Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. (1992) Ed. C.S.I.C. Pág.749. País de publicación: Madrid, España.
- [3] E.O. Hall, Proc. Phys. Soc. London, Sect. B64, (1951). Pág 747
- [4] N.J. Petch, J. Iron Steel Inst., London, 25 (1953). Pág 174
- [5] J. Schiotz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, Nature 391, (1998) Pág 561.
- [6] Z. Shan, E.A. Stach, J.M.K. Wiezorek, J.A. Knapp, D.M. Follstaedt, S.X. Mao, Science 305 (2004). Pág. 654-662.
- [7] Veprek S, Reiprich S (1995).Thin Solid Films 268: Pág 64-71.
- [8] Musil J (2000). Surface & Coatings Technology 125: Pág. 322-330.
- [9] Hertzberg, R.W (1989). Deformation and fracture Mechanics of Engineering Materials, 3rd.
- [10] S. Vepřek, J. Vac. Sci Technol. A 17 (1999) Pág 2401.
- [11] J. Musil, J.Vlček, Surf. Coat. Technol. 557. (2001) Pág 142-144
- [12] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, Surf. Coat. Technol. 201 (2001). Pág 146-147
- [13] J.-H. Wu, D.A. Rigney, M.L. Falk, J.H. Sanders, A.A. Voevodin, J.S. Zabinski. Surf. Coat. Technol. 605. (2004) Pág 184-189.
- [14] L. Ponce, Obtención de Capas Delgadas por Evaporación Láser (tesis doctoral), Universidad de la Habana (1995).
- [15] S.R. Foltyn et al, Mat. Res. Symp. Proc. 191, (1990). pág. 205
- [16] J.T. Cheung y H. Sankur, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences” 15 (1988). Pág. 63-109

- [17] J.T. Cheung y J. Horwitz, *Mat. Res. Bull.* XVII vol 2 (1992). Pág
- [18] D.B.Chrisey y G.K. Hubler. John Wiley & Sons, Inc., (1994). Pág
- [19] John Miller, Springer-Verlag (1994). Pág
- [20] P.R. Willmot, J.R. Huber. *Reviews of Modern Physics* 72 (2000). Pág.
- [21] J. S. Horowitz, J. A. Sprague, *Film Nucleation and Film Growth in Pulsed Laser Deposition of Ceramics*, capítulo 8 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, Pág.229-254.
- [22] A. Gupta, *Novel Pulsed Laser Deposition Approaches*, capítulo 10 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, Pág.265-291.
- [23] S. Metev, *Process Characteristics and Film Properties in Pulsed Laser Deposition*, capítulo 9 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, Pág.255-264.
- [24] R.K. Singh and J. Narayan, *Phys. Rev. B*, Vol. 41, 13, 1990, Pág. 8843.
- [25] S. Fähler, H.-U. Krebs/*Applied Surface Science*, Vol. 96-98, 1996, Pág. 61-65.
- [26] R.K. Singh, *Materials Science and Engineering*, Vol. B45, 1997, Pág. 180-185.
- [27] S. Fähler et al./*Applied Surface Science* 109/110 (1997) Pág. 433–436.
- [28] J. S. Horowitz, J. A. Sprague, *Film Nucleation and Film Growth in Pulsed Laser Deposition of Ceramics*, capítulo 8 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, Pág..229-254.
- [29] A. Gupta, *Novel Pulsed Laser Deposition Approaches*, capítulo 10 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, Pág..265-291.
- [30] S. Metev, *Process Characteristics and Film Properties in Pulsed Laser Deposition*, capítulo 9 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, Pág..255-264.
- [31] M. von Allmen, *Laser Beam Interactions with Materials*, 1987, Springer Verlag, Alemania, Pág. 154 - 166.

[32] D. B. Geohegan, Diagnostics and Characteristics of Pulsed Laser Deposition Laser Plasmas, capítulo 5 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons Inc, Pág. 128-141.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo se realiza una descripción detallada de los experimentos en los que se depositaron películas delgadas en bicapas de BC/BC_2N por medio de la fotoevaporación láser de un blanco de B_4C obtenido comercialmente. Estos depósitos fueron realizados al vacío, en ambiente de metano (CH_4), para el caso del depósito de BC y una mezcla de metano con nitrógeno molecular ($CH_4 + N_2$), para el caso del depósito de BC_2N . Las capas crecidas fueron caracterizadas *in-situ* por medio de: *XPS* (*X-ray photoelectron spectroscopy*), *AES* (*Auger electron spectroscopy*), (*Electron energy lose spectroscopy*) *EELS*. También se realizaron algunas caracterizaciones *ex-situ* mediante la utilización de técnicas como: *TEM* (*Transmission electron microscopy*), *XRD* (*X-ray diffraction*) y *AFM* (*Atomic force microscopy*) e indentador *Berkovich*.

3. Procedimiento Experimental.

3.1 El equipo de crecimiento.

Los depósitos se realizaron dentro del sistema de ablación láser *RIBER* el cual se presenta en la figura 3.1 dicho sistema se compone de tres cámaras de ultra alto vacío (*UHV*): la cámara de introducción (1), que es por donde se introducen los sustratos y blancos; la cámara de crecimiento (2), donde se realizan los depósitos y cámara de análisis (3), donde se realizan análisis *in-situ* de las muestras con las técnicas en su nombre en inglés: *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (*XPS*), *Auger Electron Spectroscopy* (*AES*) y *Reflection Electron Energy-Loss Spectroscopy* (*REELS*). Cada cámara está equipada con una bomba iónica y sublimadora de titanio, las cámaras están interconectadas mediante válvulas de compuerta. La descripción más detallada del sistema se encuentra en la literatura [1]. En este trabajo todos los análisis de *XPS* y *REELS* se realizaron inmediatamente después de terminado el depósito sin que las películas delgadas salieran del sistema, evitando que entraran en contacto con el ambiente.

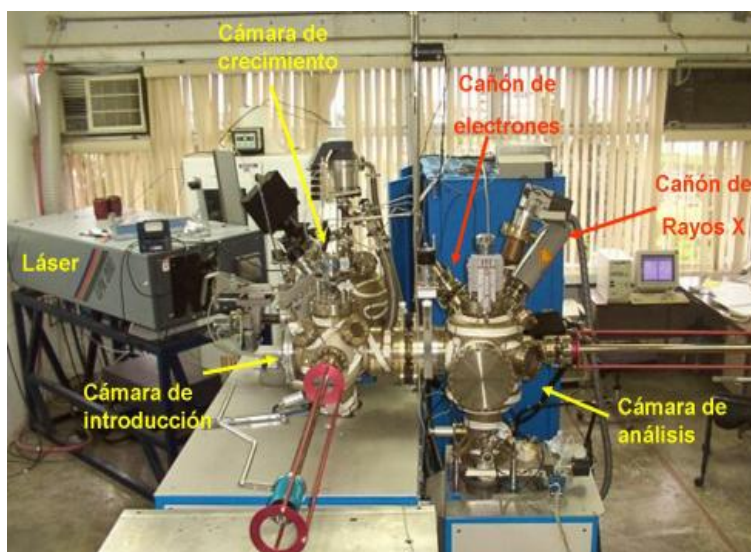


Figura 3.1 Esquema del sistema PLD usado para el crecimiento de las películas.

3.1.1 Cámara de introducción.

Esta cámara se utiliza para la introducción y preparación de blancos y sustratos para su posterior análisis y/o depósito. Es la única que durante el proceso normal de operación es expuesta a la atmósfera. Tiene un puerto de entrada por donde se colocan las distintas muestras y un puerto para realizar un vacío previo hasta 10^{-4} Torr por medio de una bomba turbomolecular. Posteriormente, la cámara puede alcanzar una presión del orden de 10^{-8} Torr sostenida por una bomba iónica. Esta equipada con un manipulador con dos posiciones para portamuestras. Una de estas posiciones cuenta con un calefactor resistivo para una temperatura de operación máxima de 700°C . Con este arreglo es posible introducir hasta tres portamuestras a la vez.

3.1.2 Cámara de análisis.

En esta cámara se realizan estudios *AES*, *XPS* y *REELS*, está provista de un manipulador con dos posiciones para portamuestras donde se realiza el análisis. Una de estas posiciones cuenta con un calefactor semejante al de la cámara de introducción, donde es posible estudiar el cambio que sufren las muestras al ser sometidas a un tratamiento térmico. Esta cámara cuenta también con un analizador de electrones marca *CAMECA*, modelo *MAC-3*. La óptica electrónica de este analizador es de tipo híbrido; es decir, para realizar la discriminación en energía de los electrones utiliza dos etapas, cada una basándose en un proceso físico distinto. La primera etapa consiste en un sistema de lentes de entrada que crean una imagen del punto fuente en la apertura de entrada de la parte discriminadora. Además, este sistema de lentes puede ser usado para retardar los electrones de entrada. Estas lentes hacen que la posición de la muestra no sea crítica, como ocurre con otro tipo de analizadores. La parte discriminadora utiliza un conjunto de rejillas retardadoras esféricas combinadas con un cilindro dispersor en energía de los electrones transmitidos. Esta configuración permite resoluciones tan buenas como las logradas

con un analizador cilíndrico de paso doble, con la ventaja de que el enfoque del analizador sobre la muestra puede ser logrado electrónicamente, además de una alta luminosidad. Este analizador tiene la capacidad de ser utilizado en las espectroscopías *AES*, *XPS* y *REELS*.

3.1.3 Cámara de Crecimiento.

Los depósitos se realizan mediante la introducción de un láser pulsado en la cámara de crecimiento. Esto se lleva a cabo a través de una ventana especial de cuarzo fundido que es transparente al *UV*, región en la que se encuentra la longitud de onda del láser. La presión base en esta cámara es de aproximadamente 1×10^{-9} Torr. Ésta cuenta con un manipulador donde el sustrato puede ser rotado durante el depósito para lograr una mayor uniformidad de depósito. Además la separación blanco-sustrato puede ser ajustada de 2 a 4 pulgadas. Para los blancos, se cuenta con un manipulador motorizado que tiene cuatro posiciones para portamuestras dispuestas en forma cruzadas, lo que permite que puedan ser intercambiados rápidamente mediante instrucciones programadas, o bien mediante el accionar de una tecla. El manipulador se encuentra programado para realizar barridos en el plano normal a la pluma, permitiendo con esto que el desbastado de los blancos sea uniforme.

3.2 El láser pulsado.

La palabra láser proviene de las iniciales de “*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*” y significa: generación de luz por medio de la emisión estimulada de radiación [2]. Un haz de láser tiene como características principales que es cuasi-monocromático y extremadamente direccional, es decir es muy coherente, espacial y temporalmente. Un láser consiste básicamente en una cavidad cilíndrica con extremos reflejantes, que contiene al medio activo y que funciona como resonador óptico. Además, un láser debe tener un sistema de bombeo que excite los electrones del medio activo de manera tal, que al volver al estado base, se

genere radiación estimulada. El láser utilizado es uno del tipo *excímero*, de marca *Lextra modelo 200* que emplea dos gases, *kriptón (Kr)* y *fluor (F)*, mezclados en una proporción tal que permiten una emisión óptima en la longitud de onda de 248 nm . Este modelo permite variar la frecuencia de repetición de pulsos de 1 a 30 Hz , y la energía por pulso de 100 a 1000 mJ .

3.3 Crecimiento de las películas delgadas.

Para los depósitos el láser fue operado a una frecuencia de 10 Hz , es decir 10 pulsos por segundo, con energía del láser de 200 mJ y tiempo de incidencia del láser de 1 hora . La lente de enfoque del láser se desplazó 8 cm fuera del foco y el portasustrato fue rotado a 30 rpm . La presión base de la cámara de crecimiento antes de iniciar los depósitos fue del orden de 10^{-9} Torr .

Para crecer las películas delgadas se siguió el procedimiento que continuación se describe:

- a) Se aseguran los sustratos de *Si (111)* en el porta sustrato y enseguida se colocan en la cámara de introducción del sistema previamente presurizada.
- b) Al recuperarse un vacío del orden de 10^{-8} las cámaras pueden ser comunicadas y entonces el sustrato puede ser trasladado hasta cámara de crecimiento.
- c) Antes de comenzar el depósito de la película es necesario alinear el láser sobre el blanco de B_4C y ajustar el área de devastado del láser sobre el mismo. Mientras tanto, se coloca un obturador que impide el paso de material extraído al sustrato de evitando que comience el crecimiento de la película delgada.
- d) A continuación se ajusta la temperatura del sustrato hasta obtener el valor deseado y después se enciende el motor que rota el sustrato.

- e) Se ajusta la presión de CH_4 (caso de BC) y de la mezcla CH_4+N_2 (caso BC_2N) deseada dentro de la cámara de crecimiento.
- f) Concluidos los pasos anteriores se quita el obturador y se activa el láser previamente programado con la cantidad, frecuencia y energía de pulso deseados para realizar el depósito.
- g) Para el caso de crecimiento de las bicapas de BC/BC_2N se creció primero la capa de BC y luego en las mismas condiciones se introducía la cantidad de N_2 establecida con anterioridad que lograra la estequiometría BC_2N .

A todas las muestras crecidas durante el desarrollo de la investigación se la asignaron códigos con la siguiente configuración: $M01_BC_P00_T23$. En estos códigos ($M01$) es el número en el orden que se creció la muestra, (BC) es el material de la muestra, ($P00$) es el valor de presión a la que se creció la muestra dado en $mTorr$, y ($T23$) es el valor de temperatura del sustrato al que se creció la película el cual está dado en $^{\circ}C$.

Tabla 3.1 Condiciones de depósitos a las que fueron crecidas las películas de BC , BC_2N y BC/BC_2N .

<i>Capas</i>	<i>Muestras</i>	<i>Presión (mTorr)</i>	<i>Temperatura ($^{\circ}C$)</i>	<i>Flujo (sccm)</i>
<i>BC</i>	<i>M01_BC_P00_T23</i>	<i>00.0</i>	<i>23.0</i>	<i>00.0 CH₄</i>
	<i>M02_BC_P05_T23</i>	<i>05.0</i>	<i>23.0</i>	<i>07.8 CH₄</i>
	<i>M03_BC_P10_T23</i>	<i>10.0</i>	<i>23.0</i>	<i>19.5 CH₄</i>
	<i>M04_BC_P15_T23</i>	<i>15.0</i>	<i>23.0</i>	<i>31.0 CH₄</i>
	<i>M05_BC_P16_T23</i>	<i>16.0</i>	<i>23.0</i>	<i>36.0 CH₄</i>
	<i>M06_BC_P18_T23</i>	<i>18.4</i>	<i>23.0</i>	<i>38.0 CH₄</i>
	<i>M07_BC_T650_T650</i>	<i>18.4</i>	<i>650</i>	<i>38.0 CH₄</i>
	<i>M08_BC_T550_T550</i>	<i>18.4</i>	<i>550</i>	<i>38.0 CH₄</i>
	<i>M09_BC_T450_T450</i>	<i>18.4</i>	<i>450</i>	<i>38.0 CH₄</i>
	<i>M10_BC_P18_T350</i>	<i>18.4</i>	<i>350</i>	<i>38.0 CH₄</i>
	<i>M11_BC_P18_T250</i>	<i>18.4</i>	<i>250</i>	<i>38.0 CH₄</i>
	<i>M12_BC_P18_T150</i>	<i>18.4</i>	<i>150</i>	<i>38.0 CH₄</i>
	<i>M13_BC_P18_T50</i>	<i>18.4</i>	<i>50.0</i>	<i>38.0 CH₄</i>
	<i>M14_BC_P18_T23</i>	<i>18.4</i>	<i>23.0</i>	<i>38.0 CH₄</i>

CONTINUACIÓN TABLA

BC_2N	$M15_{BC_2N_P25_T23}$	25.0	23.0	$50 (CH_4) + 0.5 (N_2)$
	$M16_{BC_2N_P30_T23}$	30.0	23.0	$50 (CH_4) + 2.5 (N_2)$
	$M17_{BC_2N_P35_T23}$	35.0	23.0	$50 (CH_4) + 4.5 (N_2)$
	$M18_{BC_2N_P40_T23}$	40.0	23.0	$50 (CH_4) + 6.5 (N_2)$
	$M19_{BC_2N_P42_T23}$	42.0	23.0	$50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M15_{BC_2N_P42_T650}$	42.0	650	$50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M16_{BC_2N_P42_T550}$	42.0	550	$50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M17_{BC_2N_T450}$	42.0	450	$50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M18_{BC_2N_P42_T350}$	42.0	350	$50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M19_{BC_2N_P42_T250}$	42.0	250	$50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M20_{BC_2N_P42_T150}$	42.0	150	$50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M21_{BC_2N_P42_T50}$	42.0	050	$50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M22_{BC_2N_P42_TC23}$	42.0	023	$38 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
BC/BC_2N	$M23_{BC/BC_2N_P18.4/42_T650}$	18.4/42.0	650	$38 CH_4/50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M24_{BC/BC_2N_P18.4/42_T550}$	18.4/42.0	550	$38 CH_4/50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M25_{BC/BC_2N_P18.4/42_T450}$	18.4/42.0	450	$38 CH_4/50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M26_{BC/BC_2N_P18.4/42_T350}$	18.4/42.0	350	$38 CH_4/50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M27_{BC/BC_2N_P18.4/42_T250}$	18.4/42.0	250	$38 CH_4/50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M28_{BC/BC_2N_P18.4/42_T150}$	18.4/42.0	150	$38 CH_4/50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M29_{BC/BC_2N_P18.4/42_T50}$	18.4/42.0	50.0	$38 CH_4/50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$
	$M30_{BC/BC_2N_P18.4/42_T23}$	18.4/42.0	23.0	$38 CH_4/50 (CH_4) + 8.5 (N_2)$

3.4 Caracterización de las películas.

Las caracterizaciones de las películas que se realizaron de cuatro tipos: fisicoquímica, morfológica, mecánicas y estructural. La caracterización fisicoquímica se realizará principalmente de manera *in-situ*, ya que el sistema donde se crecieron las películas de BC/BC_2N cuenta con la instrumentación necesaria para

realizar estas mediciones. El resto de las caracterizaciones se realizaron de manera *ex-situ*.

3.4.1 Caracterización *in-situ*.

Después de realizar los depósitos, se transfirieron las muestras a la cámara de análisis para ser monitoreadas por XPS, AES y espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS) con el objetivo de poder obtener información de las características fisicoquímicas y comportamiento dieléctrico de las películas.

3.4.1.1 Espectroscopía de Foto-electrones (XPS).

Para el caso de XPS, la muestra se expusieron a un haz de rayos x producidos por un ánodo de aluminio $K\alpha$, que tienen una energía del fotón de 1486.6 eV , la adquisición de los espectros amplios o de baja resolución se realizó en un rango de energía entre 0 y 1200 eV con una energía de paso de 1 eV , resolución de 1 eV y 10 barridos. La toma de los espectros angostos o de alta resolución, se realizó para los picos $B\ 1s$, $C\ 1s$ y $N\ 1s$ con energía de barridos de: 193 a 183 , 288 a 278 y 404 a 394 eV respectivamente, todos los espectros angostos se tomaron con pasos de 0.1 eV , resolución nominal de 0.5 eV y 100 barridos por medida.

Para la cuantificación elemental y determinación de la composición de las muestras con la técnica XPS por efecto de la variación de la presión de los gases de trabajo, fue necesario calcular el factor de sensibilidad relativa, S , para cada uno de los elementos de las películas de BC y BC_2N , este cálculo se realizó a partir de la expresión [2]:

$$S = \sigma \lambda_{IMFP}(E_K) T(E_K) L(\theta) \dots \dots \dots \text{(Ec. 3.01)}$$

Donde σ es la sección eficaz de fotoionización, $\lambda_{IMFP}(E_k)$ es el camino libre medio inelástico, $T(E_k)$ es la función de respuesta del analizador la cual es una

característica propia de cada sistema y que se puede aproximar como el inverso de la energía cinética, y $L(\theta)$ es el término anisotrópico, que se refiere a la probabilidad de que el fotoelectrón salga en la dirección del analizador y está dado por la expresión:

$$L(\theta) = 1 + 0.5\beta\left(\frac{3}{2}\sin^2\theta - 1\right) \dots\dots\dots (\text{Ec. 3.02})$$

β es una constante para cada nivel de energía conocida como parámetro asimétrico y θ es el ángulo entre el analizador y la fuente. De la expresión se deduce que hay un ángulo θ espacial de 54.7° en el que $L(\theta)$ toma el valor de 1. En el sistema utilizado en este trabajo el ángulo θ es de 60° , muy cercano al ángulo espacial, es por eso que se despreció la contribución del término anisotrópico en el cálculo de S . Con el área del pico característico de cada elemento en la muestra y con el factor de sensibilidad para cada uno de ellos es posible hacer la cuantificación utilizando la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} * 100\% \dots\dots\dots (\text{Ec. 3.03})$$

Donde C_x es la concentración del elemento x , I_x y S_x son el área del pico y factor de sensibilidad del elemento x respectivamente y el denominador representa la suma de la razón entre área del pico y factor de sensibilidad para cada elemento presente en las muestras [2]. Más detalles sobre la técnica XPS se pueden encontrar en las referencias [2 3]

3.4.1.2 Espectroscopía de Electrones Auger (AES).

Para obtener los espectros AES las muestras fueron expuestas a un haz de electrones de energía de 3 KeV el cual es un valor común para realizar dicha espectroscopia. En el caso de las capas de BC se realizaron barridos para los elementos carbono,

boro, oxígeno y silicio en un rango de energía de 155-195, 245-195, 485 540 y 70-100 eV respectivamente.

En el caso de las bicapas de BC/BC_2N se realizaron los mismos barridos agregando el barrido de nitrógeno en un rango de energía de 350-410 eV. Los barridos se realizaron con 10 barridos por elemento, 0.5 eV de energía de paso y 50 ms de tiempo de paso. Para el análisis de las películas en función de la profundidad se realizó perfil de profundidad, con un cañón de iones que permite bombardear las muestras con un haz de iones Ar^+ , de energías de 5.0 KeV y densidades de corriente de $30 \mu A/cm^2$, a una presión del orden de 4.5×10^{-8} Torr, esta técnica ha sido universalmente empleada para este tipo de propósitos. Se obtuvo un perfil del haz de iones con una sección eficaz de aproximadamente $2 mm^2$. Más detalles sobre la técnica AES se pueden encontrar en las referencias [4 5].

3.4.1.3 Espectroscopia de Pérdida de Energía Electrónica por Reflexión (REELS).

Para estudiar el comportamiento dieléctrico de las capas y la bicapa de BC/BC_2N espectros de REELS fueron tomadas a las muestras en tres diferentes energías de electrones primario (E_p) a 0,5, 1,0 y 1,5 KeV. El método para la obtención de la función dieléctrica consiste en comparar los electrones teórico y experimental de la sección inelástica eficaz o *cross-sections* determinada en E_p , los detalles de este procedimiento fueron descritos en [6].

Las medidas de REELS se utilizaron para determinar el camino libre medio inelástico, λ , de las películas delgadas de BC y BC_2N ; éste es uno de los parámetros físicos de mayor importancia en el análisis cuantitativo de espectroscopías electrónicas de superficie y se define como la distancia promedio entre colisiones inelásticas sucesivas de electrones, éste parámetro es específico para cada material y depende de la energía con que viaja el electrón. También se determinó la función dieléctrica de las películas delgadas de BC y BC_2N en el intervalo de energía de 1.5

a 100 eV y a partir de la función dieléctrica se obtuvieron las propiedades ópticas de las mismas. Los experimentos fueron realizados utilizando un cañón de electrones y tres energías primarias: 500, 1000 y 2000 eV. La ventana de energía perdida se fijó de 0 a 100 eV a partir del pico elástico, con paso de 0.2 eV, resolución de 0.8 eV y 10 ciclos.

Para el análisis de los espectros de *REELS* se utilizó el método desarrollado por Yubero y Tougaard [7], éste consiste en la comparación de las secciones eficaces obtenidas mediante cálculos teóricos y las obtenidas a partir de los experimentos de *REELS* utilizando diversas energías primarias. A diferencia de otros métodos, éste se basa en el cálculo de la sección eficaz de dispersión inelástica de los electrones en la forma diferencial, K_{sc} , tal como se obtiene a partir de los espectros de *REELS*. La sección eficaz de dispersión inelástica efectiva, K_{eff} , se define como la probabilidad promedio de que un electrón pierda una energía ΔE ($E_0 \gg \Delta E$) por unidad de energía perdida, por unidad de camino recorrido. Entonces, la sección eficaz que se obtiene del promedio de todos los posibles caminos recorridos ó profundidades es lo que se conoce como sección eficaz diferencial, K_{sc} , y se calcula teóricamente a partir de la expresión de la Ec. 3.04 [7], donde K_{eff} y λ_{eff} son la sección eficaz de dispersión inelástica efectiva y el camino libre medio inelástico efectivo, respectivamente, los cuales se obtienen a partir de las ecuaciones siguientes [8]:

$$K_{sc}(E_0, \Delta E) = \frac{\int_0^\infty \frac{x}{\lambda_{eff}(E_0, x)} \exp\left[-\frac{x}{\lambda_{eff}(E_0, x)}\right] K_{eff}(E_0, \Delta E, x) dx}{\int_0^\infty \frac{x}{\lambda_{eff}(E_0, x)} \exp\left[-\frac{x}{\lambda_{eff}(E_0, x)}\right] dx} \dots\dots\dots (Ec. 3.04)$$

$$K_{eff}(E_0, \Delta E, x) = \frac{-2e^2}{\hbar^2 v^2 \pi} \text{Re} \left\{ i \int dk_\perp \left\{ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right\} \frac{k_\perp}{k_\perp^2 + y^2} \right\} + \frac{-e^2}{\hbar \Delta E v \pi a} \text{Re} \left\{ i \int dk_\perp \frac{k_\perp}{(k_\perp^2 + y^2)^2} \left[8 y k_\perp \cos(ya) e^{-ka} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon(1 + \varepsilon)} \right. \right. \\ \left. \left. + (k_\perp^2 - y^2) \left\{ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right\} \sin(2ya) - 2 y k_\perp e^{-2k_\perp a} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon(1 + \varepsilon)} - 2 y k_\perp \left\{ \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right\} \left(1 + 2 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon + 1} \cos^2(ya) \right) \right] \right\} \\ \dots\dots\dots (Ec. 3.05)$$

$$\lambda_{eff}(E_0, x)^{-1} = \int_0^{E_{max}} K_{eff}(E_0, \Delta E, x) d\Delta E + [\lambda_c(E_0)]^{-1} \dots \dots \dots (Ec. 3.06)$$

Por otro lado, la sección eficaz de dispersión inelástica se obtiene experimentalmente a partir de los espectros de REELS mediante la ecuación deducida por *Tougaard y Chorkendorff* [9], con la cual se elimina la contribución de dispersiones múltiples y el pico elástico.

$$\frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E_i) = \frac{j_l(E_i) - \sum_{m=1}^{i-1} \frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E_{i-m}) j_l(E_m) \Delta E}{j_l(E_0) \Delta E} \dots \dots \dots (Ec. 3.07)$$

Los valores de inicio en el cálculo de la sección eficaz teórica, como se observa en las ecuaciones (Ec. 3.08) y (Ec. 3.09), son la energía cinética de los electrones primarios, E_0 , y la función dieléctrica del material, $\varepsilon(\omega)$, expresada en la forma de función de pérdida de energía, ELF ($\text{Im} \{-1/\varepsilon(\omega)\}$). Esta ELF se propone como una expansión parametrizada de osciladores tipo *Drude-Lindhard* y se obtiene con la siguiente expresión:

$$\text{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(k, \Delta E)} \right\} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i \gamma_i \Delta E}{(\Delta E_{0ik}^2 - \Delta E^2)^2 + \gamma_i^2 \Delta E^2} \times \theta(\Delta E - E_g) \dots \dots \dots (Ec. 3.08)$$

$$\Delta E_{0ik} = \Delta E_{0i} + \alpha_i \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \dots \dots \dots (Ec. 3.09)$$

$$\text{Re} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(k, \Delta E)} \right\} = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{A_i (\Delta E_{0ik}^2 - \Delta E^2)}{(\Delta E_{0ik}^2 - \Delta E^2)^2 + \gamma_i^2 \Delta E^2} \dots \dots \dots (Ec. 3.10)$$

Donde los parámetros ΔE_{0i} , A_i y γ_i son respectivamente, la posición en energía cinética del oscilador, la fuerza del oscilador y el ancho del i -ésimo oscilador; $\theta(\Delta E - E_g)$ simula la brecha prohibida en semiconductores y aislantes. La (Ec. 3.09) muestra la dependencia de ΔE_{0i} con respecto al momento k , el valor de α_i está

relacionado con la masa efectiva de los electrones y toma el valor de 1 en el caso de electrones libres, y cercano a cero para aislantes.

Los valores de los parámetros que describen la *ELF* se modifican en un proceso iterativo hasta obtener una buena similitud entre las K_{sc} del experimento y del cálculo realizado. Cuando la comparación entre secciones eficaces teórica y experimental es aceptable, la ELF utilizada en el cálculo es la adecuada para el material. A partir de ésta y de la parte real de la función se obtiene la función dieléctrica mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \dots\dots\dots(\text{Ec. 3.11})$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\text{Re}\{1/\varepsilon\}}{(\text{Re}\{1/\varepsilon\})^2 + (\text{Im}\{1/\varepsilon\})^2} \quad , \quad \varepsilon_2 = \frac{\text{Im}\{1/\varepsilon\}}{(\text{Re}\{1/\varepsilon\})^2 + (\text{Im}\{1/\varepsilon\})^2} \dots\dots\dots(\text{Ec. 3.12})$$

Una vez que se simula la curva K_{sc} experimental con el procedimiento anteriormente descrito, es posible determinar el camino libre medio inelástico del material, el cual se define como el inverso de la integral de la función K_{sc} en energía, es decir, el área bajo la curva de la sección eficaz.

$$\lambda_{\infty}(E_0) = \left[\int_0^{\infty} \frac{d\Delta E}{\pi a_0 E_0} \int_0^{\infty} \frac{dk}{k} \text{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(k, \Delta E)} \right\} \right]^{-1} \dots\dots\dots(\text{Ec. 3.13})$$

El índice de refracción, n , y coeficiente de extinción, κ , se calculan a partir de la función dieléctrica con las ecuaciones (Ec. 3.14) y (Ec. 3.15) respectivamente, donde ε_1 es la parte real de la función dieléctrica y ε_2 la parte imaginaria. Para mayor información sobre el método descrito, consultar las referencias [7 8 9 10].

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)} \dots\dots\dots(\text{Ec. 3.14})$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1)} \dots\dots\dots(\text{Ec. 3.15})$$

3.4.2 Caracterización *ex-situ*.

Inmediatamente después de sacar las muestras de los sistemas de depósito, estos fueron analizadas mediante las técnicas en su nombre en inglés: *X-ray Diffraction* (*XRD*) para obtener información de la estructura cristalina de las películas y, después, se estudiará su morfología con el uso de *Transmission Electron Microscopy* (*TEM*) y *Atomic Force Microscopy* (*AFM*) y sus propiedades mecánicas por medio de la técnica de indentación. Terminada esta caracterización, las muestras fueron cortadas en tamaños adecuados para su caracterización por *AES*, esta última medición nos permitió saber si al exponer las películas al ambiente, éstas presentan algún tipo de degradación y también nos permitió realizar perfiles de concentración.

3.4.2.1 Difracción de rayos *x* (*XRD*).

En este trabajo los experimentos de difracción de rayos *x* se realizar en un difractómetro *Philips X'Pert* con radiación *K α* (emisión con $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, correspondiente a una energía de 8048 eV de un ánodo *Cu*, se utilizó un voltaje de 45 KV y corriente de 40 mA , la ventana de barrido de 2θ se fijo de 15 a 80° con 0.02° de paso. El instrumento tiene una resolución angular de 0.03514° y una resolución del goniómetro de 0.0001° . Más detalles sobre la técnica *XRD* se pueden encontrar en las referencias [10 11].

Para determinar el efecto de la temperatura sobre los parámetros estructurales de las películas se realizaron los ajustes de los patrones utilizando el método *Rietveld*, el algoritmo de *Pawly* y una función de ajuste *Pseudo-Voigt* [12]. Cuando se realiza refinamiento *Rietveld* es indispensable conocer las características del equipo en el cual se realizó la medida. Por ejemplo, para nuestro caso el perfil de la radiación *x* es: *Cu K α_1* = 1.540596 \AA y *Cu K α_2* = 1.544493 \AA . En el método *Rietveld* el algoritmo de *Pawly* es utilizado cuando se realizan restricciones sobre todo en las constantes de red. Es decir, el método de *Pawly* necesita unos valores iniciales

aproximados de los parámetros de red (en nuestro caso utilizamos la calculada teóricamente en el modelo ($a = 3.62 \text{ nm}$) y la orientación preferencial (111) para realizar el refinamiento. Esto implica también, que es necesario conocer el grupo espacial de la estructura cristalina, que en nuestro caso es la $Fd-3m$.

Por medio de la ecuación Ec. 3.16, se calculó el coeficiente de textura cristalográfico T_c para el plano (111).

$$T_{C_{111}} = \frac{I_{111}}{I_{111} + I_{200} + I_{220}} \dots\dots\dots (\text{Ec. 3.16})$$

Para calcular el tamaño del cristalito la ecuación de *Scherrer* (Ec. 3.17) fue utilizada. Sin embargo, el ensanchamiento del pico también tiene una contribución por efectos de microdeformaciones en la red. Una contribución instrumental también debe ser considerada debido a la radiación no monocromática del haz de rayos x , el tamaño de *slits* y una imperfección focal β_o la cual presenta un valor de $\beta_o = 0.03514^\circ$.

$$\beta_c = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} \dots\dots\dots (\text{Ec. 3.17})$$

$$\beta_M = 4\varepsilon \tan \theta \dots\dots\dots (\text{Ec. 3.18})$$

Donde β_c y β_M son los ensanchamientos del pico medido mediante el *FWHM*, θ es el ángulo de *Bragg*, λ es la longitud de onda de rayos x , D es el tamaño del cristalito y ε es la microdeformación. Para realizar el cálculo se utilizó la forma *Gaussiana* (Ec. 3.19) teniendo en cuenta que el perfil de los picos no es totalmente *Gaussiano*. Esto incluye un error en las medidas porque los perfiles siempre son una combinación de perfiles *Gaussianos* y *Lorentzianos*. El método *Gaussiano* utiliza una aproximación cuadrática:

$$\beta^2 = \beta_c^2 + \beta_M^2 + \beta_o^2 \dots\dots\dots \text{Ec. 3.19}$$

$$\beta^2 = \left[\frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} \right]^2 + (4\epsilon \tan \theta)^2 + \beta_0^2 \dots\dots\dots (Ec. 3.20)$$

3.4.2.2 Microscopia de transmisión de electrones (TEM).

Mediante la técnica de microscopia de electrones de transmisión *TEM*, se obtuvieron imágenes de la morfología y los planos de difracción de electrones de las muestras. El equipo utilizado es *JEOL 100 C*, el cual se configuro con *200 kV* de aceleración, con *200 kV* de aceleración y $\lambda L = 24.620 \text{ \AA}$ de longitud de cámara para el caso de los planos de difracción de electrones. Más detalles sobre la técnica *TEM* se pueden encontrar en la referencia [13]

3.4.2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM) e indentador Berkovich.

En este trabajo las imágenes de la morfología de las superficies de las películas delgadas de *BC*, *BC₂N* y *BC/BC₂N* se obtuvieron con un equipo *AFM Nanotec Cervantes* utilizando el modo *tapping* con puntas de silicio cristalino (*Nanosensors*). Los barridos se realizaron en ventanas de *500nm*, *1μm* y *5μm*. Para la adquisición y análisis de las imágenes de *AFM* se utilizó el software *WSxM v4.0 Develop 12.0* desarrollado por *I. Horcas et al.* [14]. Más detalles sobre la técnica *AFM* se pueden encontrar en las referencia [15 16 17].

Para el análisis y determinación de las propiedades mecánicas (módulo elástico y dureza) de las capas de *BC*, *BC₂N* y *BC/ BC₂N*, se utilizó un indentador tipo *Berkovich* con un radio nominal en el vértice de *50 nm*. El equipo *Nanotec* cuenta con un nanoindentador *XP* de *MTS*. En este nanoindentador la carga se aplica mediante una bobina electromagnética calibrada con una resolución de *50 nN*. El desplazamiento que experimenta el indentador se mide mediante un transductor capacitivo con una resolución de *0,01 nm*. Se realizaron 4 series de indentación con 20 indentaciones en cada una de ellas, variando la carga máxima entre *400* y *8.000 μN* aumentando la carga en *800 μN* cada vez. Antes de realizar los ensayos, se

realizó una calibración del indentador utilizando sílice como muestra patrón y se determinó la función de área del indentador.

El método de cálculo que se empleó para determinar estas propiedades se basó en los estudios realizados por *Oliver y Pharr* [18], que a su vez se basaron en los trabajos desarrollados por *Hertz, Sneddon, y Doerner y Nix* [19 20 21] acerca del contacto elástico entre un indentador de geometría conocida y un plano elástico.

3.4.2.4 Perfil de profundidad AES.

Se realizaron perfiles de profundidad para determinar el comportamiento químico de las películas en función de la profundidad. Dichos perfiles fueron llevados a cabo utilizando un equipo AES. Para estos análisis se realizaron barridos para los elementos carbono, boro, oxígeno y silicio se realizaron en un rango de energía de 155-195, 245-195, 485-540 y 70-100 eV respectivamente. En el caso de las bicapas de BC/BC_2N se realizaron los mismos barridos agregando el barrido de nitrógeno en un rango de energía de 350-410 eV. Los barridos se realizaron con 10 barridos por elemento, 0.5 eV de energía de paso y 50 ms de tiempo de paso, el tiempo total de dekapado fue de 100 minutos para las capas de BC 360 minutos para la capa de BC_2N y 530 minutos para la bicapa BC/BC_2N .

REFERENCIAS

- [1] E.C. Samano, R. Machorro, G. Soto, L. Cota-Araiza, *Applied Surface Science*, Vol. 127-129 (1998). Pág 129.
- [2] Walls, J.S. y Smith, R. *Surface Science Techniques*. Elsevier Science Ltd. (1994). Pág.457
- [3] John F. Moulder, William F Stickle, Jill Chastain, Peter E Sobol. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. (1992).
- [4] Anderson, C. R.; Lee, R. N. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 34. (1984). Págs.
- [5] Lawrence E Davis. *Handbook of Auger electron spectroscopy*. Eden Prairie, Minn. Physical Electronics Industries, 2d edition (1976).
- [6] R.F. Bunshah: ed. por G.E. MacGuire. Noyes Pub. (1982). Pág. 1047
- [7] Ryuichi Shimizu. *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 22 No. 11 November 1983, Pág. 1631-1642.
- [8] F. Yubero, S. Tougaard, *Phys. Rev. B*, Vol. 46, Iss.4, (1992), Págs. 2486–2497.
- [9] S. Tougaard, I. Chorkendorff, *Physical Review B*, Vol. 35, 13, (1987), Págs. 6570-6577.
- [10] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a ed., Addison-Wesley Publishing Company, (1978), Págs. 81-106.
- [11] M.M. Woolfson, *An Introduction to X-Ray Crystallography*, 2^a ed., Cambridge University Press, (1997), Págs. 50-74.
- [12] Bruker Advance. *Diffraction Plus TOPAS 3*. (2005).
- [13] David B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission electron microscopy*. Plenum press New York. (1996).
- [14] I. Horcas . *Rev. Sci. Instrum.* 78, (2007).Pág.3705-3710

- [15] Chuck Mooney, Analytical Instrumentation Facility of North Carolina State University, <http://www.ncsu.edu/aif/SPM/AFM%20Tutorial.pdf>.
- [16] S. Morita, R. Wiesendanger, E. Meyer. Noncontact Atomic Force Microscopy - Nanoscience and Technology. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K. (2002).
- [17] Hong-Qiang Li, 1997,
<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/details.Htm>.
- [18] W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) Pág.1564-1583.
- [19] H. Hertz. On the contact of rigid elastic solids and on hardness. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, (1882), Pág.90-156.
- [20] I. N. Sneddon The relation between load and penetration in axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. Int. J. Eng. Sci. 3, (1965), Pág.47-57.
- [21] M. F. Doerner and W. D. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. J. Mater. Res. 1, (1986) Pág. 601-609.